Министерство образования и науки Российской Федерации

Южно-Российский государственный политехнический университет
(Новочеркасский политехнический институт) им. М.И. Платова

В.М. Таланов, Г.П. Ерейская

ОСНОВЫ НАНОХИМИИ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Учебное пособие

Рекомендовано Ученым советом Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова» в качестве учебного пособия для бакалавров и специалистов химико-технологических направлений

Новочеркасск
ЮРГПУ (НПИ)
2014

УДК 544.2:022.532
ББК 32.847
Т16

Рецензенты: доктор технических наук, профессор **А.П. Зубехин**
доктор технических наук, профессор **В.В. Денисов**

Таланов В.М., Ерейская Г.П.

Т16 Основы нанохимии и нанотехнологий : учеб. пособие / В.М. Таланов, Г.П. Ерейская; Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ).– Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2014. 524 с.

ISBN 978-5-9997-0422-1

Учебное пособие подготовлено по вариативной части математического и естественнонаучного цикла по направлению подготовки 240100 «Химическая технология» для профилей (бакалавриат): «Химическая технология неорганических веществ», «Химическая технология органических веществ», «Технология и переработка полимеров», «Технология электрохимических производств», «Технология высокомолекулярных веществ», «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», а также 141100 «Теплоэнергетика и теплотехника» для профилей (бакалавриат): «Тепловые электрические станции», «Энергообеспечение предприятий», «Автоматизация технологических процессов и производств».

Пособие посвящено изучению новейших достижений в области нанохимии и нанотехнологии. В пособии изложены вопросы взаимосвязи состава, структуры, свойств наночастиц и компактных наноматериалов.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям «Нанотехнология», «Наноматериалы» и другим дисциплинам, связанным с современным материаловедением. Она может быть полезна преподавателям физических и химических дисциплин, а также аспирантам и научным работникам, интересующимся нанотехнологиями, современными методами синтеза наноматериалов.

УДК 544.2:022.532
ББК 32.847

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки № 2983(9.14).

ISBN 978-5-9997-0422-1

©Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 2014
©Таланов В.М., Ерейская Г.П., 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основу учебного пособия составили лекции по курсам «Физика и химия наноструктурированных материалов» и «Основы нанохимии», прочитанные на физическом факультете Южного федерального университета и на химико-технологическом факультете Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова. Сложность курса состоит в нескольких обстоятельствах.

Прежде всего, физика и химия наноструктурированных материалов – междисциплинарная бурно развивающаяся область знаний. Авторы одной из статей о фуллеренах писали, что любой обзор по фуллеренам, не распространенный по электронной почте, устаревает по фактическому содержанию уже в момент выхода его из печати. Это мнение справедливо и для практически любой научной работы в области, относящейся к наноматериалам. Что же говорить о монографиях и учебных пособиях? Остается только надеяться, что концептуальное и аналитическое содержание этой книги может все-таки сохранить свое значение некоторое время в условиях фантастической динамики развития научного знания в области нанотехнологий и, в частности, нанохимии.

Несмотря на то, что в научной литературе издано уже немало обзорных статей и монографий о наноматериалах, тем не менее, пока еще нет общепризнанных учебников для высших учебных заведений по данному курсу. Мы полагаем, что наше учебное пособие может оказаться полезным при подготовке курсов лекций, затрагивающих общие вопросы нанохимии и нанотехнологий. Такие курсы имеются в учебных планах подготовки бакалавров, специалистов и магистров по направлениям: химия, физика и механика материалов; нанотехнологии и микросистемная техника; электроника и наноэлектроника; оптотехника; наноинженерия; наносистемы и наноматериалы; химическая технология, химическая технология материалов современной энергетики (материалы ядерно-топливного цикла; химическая технология энергонасыщенных материалов; энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии; биотехнология; медицинская биология и многие другие.

И, наконец, многие принципиальные вопросы о структуре, свойствах наночастиц и наноматериалов (их происхождении и теоретической интерпретации) являются предметом оживленных научных дискуссий на страницах научной печати. Например, механизмы формирования фуллеренов, нанотрубок и вообще любых неевклидовых структур, столь характерных для наномира, остаются совершенно не ясны. И таких вопросов очень много. Нет удовлетворительной классификации наноструктур и наноструктурированных материалов. Немало сложностей и с терминологией. Пока нет устоявшегося канонического словаря в области нанотехнологий, хотя и появилась полезная книга «Нанотехнологии. Азбука для всех» [1]. Нет и общепринятых правил записи состава композитных наноматериа-

лов. Авторы пособия использовали предложенную в США символику, которая пока не утверждена соответствующими международными структурами. Все эти трудности носят объективный и естественный характер – наука о наноструктурах и наноматериалах еще так молода!

Приведенное в пособии изложение вопросов взаимосвязи состава, структуры, свойств наночастиц и компактных наноматериалов, состоящих из этих частиц, свидетельствует о том, что уровень теоретического понимания и объяснения их свойств существенно различный: свойства наночастиц изучены теоретическими и экспериментальными методами значительно более широко и глубоко, чем свойства и строение компактных наноматериалов. И это не случайно. Ультрадисперсные системы и кластеры изучаются химией и физикой уже достаточно продолжительное время (с начала XX века), а свойства и строение компактных наноматериалов исследуются только последние 10–15 лет.

Учебное пособие в предельно концентрированном виде включает в себя, по мнению авторов, наиболее принципиальную информацию о наноструктурированном состоянии вещества. При его написании было использовано большое число оригинальных исследований, выполненных в последние годы. Материалы, представленные в учебном пособии, в основном взяты из работ, опубликованных в зарубежных (прежде всего в журналах американского химического и физического обществ) и отечественных журналах.

Данное учебное пособие является обобщенным изложением материалов, уже ранее опубликованных в наших предыдущих учебных пособиях:

Таланов В.М., Ерейская Г.П., Юзюк Ю.И. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. – М.: Издательство «Академия Естествознания», 2008.– 389 с.

Таланов В.М., Ерейская Г.П., Методы синтеза наноструктур и наноструктурированных материалов: учеб. пособие / Юж.-Рос. гос.техн. ун-т (НПИ). – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2011– 284 с.

Авторы будут благодарны за любые замечания, предложения и пожелания.

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы и наноструктуры, как составная и неотъемлемая часть материального мира, существуют со времени возникновения Вселенной. Многообразие и уникальность свойств наноструктур и наноматериалов обусловили им центральное место в современной науке о веществе. Уже сегодня они нашли широкое применение в различных сферах жизни. На основе наноструктурированных материалов получены необычайно прочные износостойкие покрытия, в несколько раз продлевающие сроки службы изделий, разработаны самоочищающиеся гидрофобные покрытия, сверхпрочные износостойкие ткани, высокоэффективные молекулярные фильтры для очистки и опреснения воды, нанокатализаторы для переработки нефти и газа, негорючие нанокомпозиты на полимерной основе, нано- и биосенсоры для анализа неорганических и биоматериалов, биосовместимые ткани для трансплантации органов. Наверное, самый известный пример применения наноматериалов в современной жизни – это противозагарный крем, в состав которого входят наночастицы TiO_2, рассеивающие ультрафиолетовое излучение Солнца. Их размеры не превышают 400 нм, то есть длины волн световых лучей. Имеется много и других технических приложений наноматериалов.

Открытие явления гигантского магнетосопротивления позволило создать устройства долговременного хранения информации («жесткие диски» или «винчестеры»), которые более чем на три порядка увеличили емкость компьютерной долговременной памяти при уменьшении габаритов и цены. Создаются технологии, обеспечивающие размещение в 1 $см^3$ микропроцессора до 10^{17} транзисторов, быстродействие (свыше одного триллиона операций в секунду) и оперативную память более 100 гигабайт.

Химики достигли значительных успехов в создании молекулярных устройств с заданными характеристиками: разработаны прототипы молекулярных систем хранения информации, плотность записи данных в которых на два порядка превышает емкость памяти существующих систем из гетероструктур. Созданы «молекулярные провода», «молекулярные переключатели» и другие компоненты молекулярных компьютеров. На основе молекулы ДНК созданы необычные наноструктуры, сенсоры, разрабатываются новые типы молекулярных компъютеров и т.д.

Хотя нанотехнология выделилась в самостоятельный раздел науки и техники в начале 1990-х годов, уникальные свойства наносистем уже давно получили практическое применение. Относительно недавно (в последние 20–25 лет) химики получили возможность изучать наносистемы и даже непосредственно наблюдать частицы, размер которых составляет порядка 1 нм.

В 1959 г. **Р.Фейнман** писал: «Я не боюсь предположить, что в будущем мы сможем располагать атомы по своему желанию. Многие проблемы химии и биологии были бы

решены, если бы мы могли до предела развить наши способности видеть то, что мы делаем, и работать на атомном уровне. Я думаю, что такое развитие неизбежно». В 1981 году немецкие физики **Г. Бинниг**и **Г. Рорер** создали сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) и в 1982 г. с его помощью впервые получили изображение поверхности золота, а затем и кремния с атомарным разрешением. В 1986 г. они получили Нобелевскую премию. Дальнейшее развитие сканирующей микроскопии привело к бурному развитию нанотехнологий. По иронии судьбы, огромные возможности СТМ были осознаны далеко не сразу: некоторые научно-популярные издания даже не хотели брать в печать статью Биннига и Рорера, содержащую описание изобретения на основании того, что это якобы «недостаточно интересно»!

В России промышленные нанопорошки металлов размерами около 100 нм были получены в 50-е годы XX века (с целью изготовления высокопористых мембран для диффузионного метода разделения изотопов урана). В научных центрах и вузах России в 60-е – 70-е годы разработаны методы получения ультрадисперсных порошков металлов и химических соединений для различных приложений (в том числе и для химических источников тока и катализаторов на кафедрах Новочеркасского политехнического института).

В научной литературе появилось огромное, едва ли обозримое число статей, обзоров и монографий о наноструктурах и наноматериалах, их свойствах и способах получения. Однако отсутствует учебная литература для студентов вузов по физико-химическим основам нанотехнологий, нанохимии и химии наноструктурированных материалов. Данное пособие – это одна из немногих попыток восполнить этот пробел. В пособии рассмотрены различные физико-химические аспекты нанотехнологий, но основной акцент сделан на нахимии и химии наноструктурированных материалов.

Глава 1.
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ

1.1. Основные понятия

Химия – наука о веществах, их свойствах, взаимопревращениях и явлениях, их сопровождающих. Нанохимия рассматривает эти же вопросы в случае, когда размеры вещества находятся в так называемом наноинтервале (приблизительно 1–100 нм). В этом диапазоне размеров возможно проявление качественно новыхсвойств вещества, отсутствовавших в образце с макро- и микроразмерами.

Нанохимия – это часть химической науки, изучающая процессы синтеза наноструктур, их свойства и превращения. Одна из основных задач нанохимии является установление размерной зависимости (влияние размера частиц) различных химических свойств и, прежде всего, химической активности. Нанохимия – наука молодая. Она выделилась как отдельная, специфическая и самостоятельная область знаний всего несколько десятилетий назад. Нанохимия – междисциплинарная наука, в которой соединились химия, физика, механика, биология, материаловедение, геометрия (евклидова и неевклидова), информационные технологии.

Некоторые основные направления исследований в нанохимии [1–73]:

– разработка методов сборки крупных молекул из атомов химическими методами и с помощью наноманипуляторов;

– изучение внутримолекулярных перегруппировок атомов при механических, электрических и магнитных воздействиях;

– синтез наноструктур в потоках сверхкритической жидкости; разработка способов направленной сборки нанокристаллов с образованием фрактальных, каркасных, трубчатых, столбчатых и других наноструктур;

– разработка теории физико-химической эволюции ультрадисперсных веществ и наноструктур;

– получение новых катализаторов для химической и нефтехимической промышленности и изучение механизма каталитических реакций на нанокристаллах;

– изучение механизмов нанокристаллизации в пористых средах в акустических полях; синтез наноструктур в биологических тканях;

– исследование явления самоорганизации в коллективах нанокристаллов;

– поиск новых способов пролонгирования стабилизации наноструктур химическими модификаторами;

– разработка методологии предотвращения химической деградации технических наноструктур и методик прогноза химической деградации;

– синтез нанолекарств для терапии и хирургии, включая препараты на основе гидроксиапатита для стоматологии;

– разработка способов лечения болезней путем формирования наноструктур в тканях с патологией;

– поиск способов лечения онкологических заболеваний путем проведения внутриопухолевой нанокристаллизации и наложения акустического поля.

– создание новых химических сенсоров с ультрадисперсной активной фазой и разработка методов увеличения чувствительности сенсоров химическим модифицированием.

Практическое приложение нанохимии использует **нанотехнология**. Любая технология (от греч. «techne» – «искусство», «мастерство», «умение» + «logos» – «наука») – это совокупность методов получения, обработки, изменения состояния первоначального сырья в процессе производства конечной продукции. Задача технологии – на основании законов природы создавать новые изделия, вещества для блага человека. Существующие технологии («технологии машиностроения», «технологии химической очистки воды», «информационные технологии» и т.д.) в основе своей различаются природой исходного материала.

Нанообъектами являются фрагменты вещества, размеры которых, по крайней мере вдоль одной пространственной координаты, измеряются нанометрами (10 Å = 1 нм = 10^{-3} мкм = =10^{-9}м). В этом диапазоне размеров находятся ассоциаты атомов, кластеры и крупные молекулы и их агрегаты. Для сравнения характерных размеров отметим, что радиус аниона кислорода – 0.132 нм, диаметр человеческого волоса – порядка 80000 нм (рис. 1.1, 1.2). Этот интервал размеров представляет собой промежуточную область между размерами атомов и молекул с одной стороны и размерами микроструктур с другой стороны. Особенность таких сверхмалых тел, состоит в том, что их размер соизмерим с радиусом действия сил межатомного и межмолекулярного взаимодействия, поэтому нанообъекты взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой иначе, чем макротела.

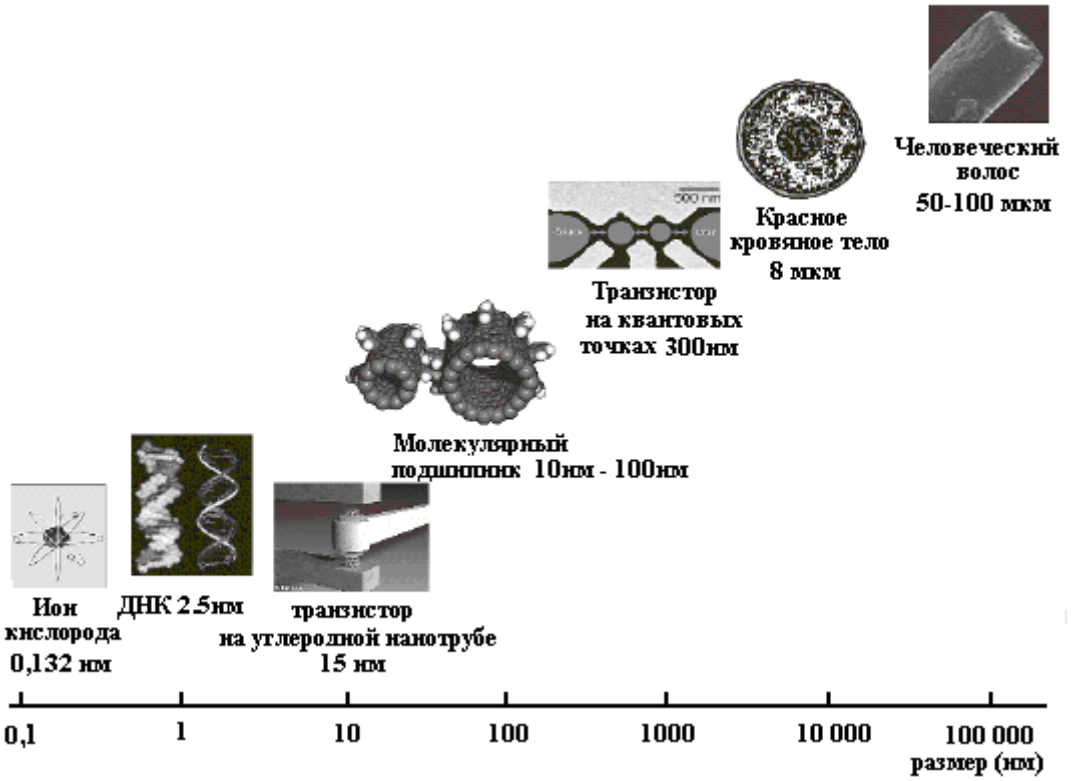


Рис. 1.1. Характерные размеры различных структур, включая наноструктуры [3]

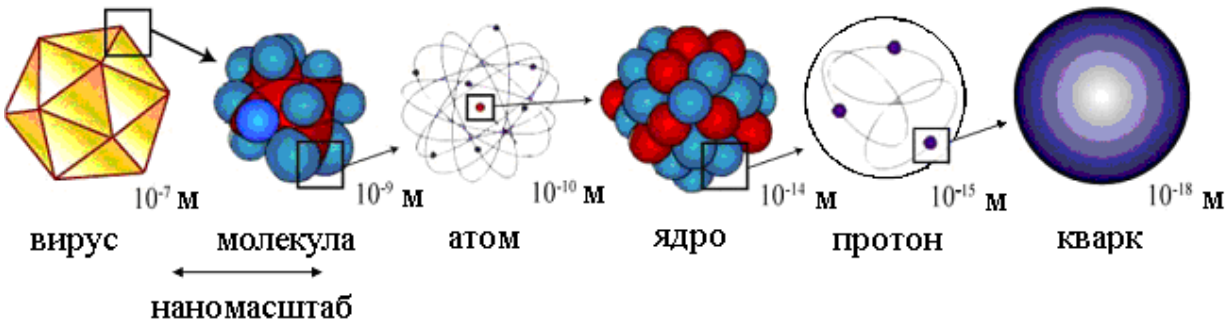


Рис. 1.2. Характерные размеры некоторых частиц [3]

Любые биологические объекты содержат в себе наномасштабные элементы. Так глицин, наименьшая из аминокислот, имеет размер 0.42 нм. Эффективный диаметр молекулы ДНК составляет 2–5 нм, а ее длина в спиралевидной форме – ~20–200 нм. Молекула гемоглобина, переносчик кислорода в нашем организме, имеет размер ~7 нм. Эмаль зубов представляет собой армированную игольчатыми кристаллами апатита (ортофосфата кальция) толщиной 2–15 нм и длиной ~ 1000 нм протеиновую матрицу.

Живая природа демонстрирует нанотехнологии на уровне клеточного ядра и органелл. Биохимические реакции между макромолекулами, из которых состоит все живое, получе-

ние фотографических изображений, катализ в химическом производстве, бродильные процессы при изготовлении вина, сыра, хлеба и другие происходят на наноуровне.

Впервые термин «нанотехнология», по-видимому, предложил японский инженер Н. Танигучи (N. Taniguchi) в 1974 г. [1]. Более современное содержание этого термина приведено в работах известного футуриста Э. Дрекслера (E. Drexler) и соответствует атом–атомным манипуляциям с помощью высокотехнологичной методологии [2].

Нанотехнология – это совокупность методов производства продуктов с заданной атомарной структурой путем манипулирования атомами и молекулами. А осуществляется это производство продуктов с заданной атомарной структурой методами физики, химии, биологии, материаловедения – всеми науками о веществе.

С помощью нанотехнологий получают частицы вещества и создают устройства, размер элементов которых составляет 0.1–100 нм. По рекомендации Международного Союза Чистой и Прикладной химии (IUPAC) за верхний «нанокритерий» принимают величину 100 нм. **Нанотехнологии – это методы создания наноматериалов, наноустройств и способы оперирования с нанообъектами** [1–52].

Объект получает приставку «нано» не столько потому, что его размер становится меньше 100 нм, а вследствие того, что его **свойства начинают зависеть от размера**. Свойства наноматериалов отличаются как от объемной фазы вещества (макросостояние), так и от их составляющих атомов или молекул**.**

Вместе с уменьшением размеров ниже критических падает и характерное время протекания разнообразных процессов в системе, временной интервал взаимодействия, т. е. возрастает ее потенциальное быстродействие, что очень важно для электроники и вычислительной техники. Реально уже сейчас достигнутое быстродействие (время, затрачиваемое на одну элементарную операцию) в серийно производимых компьютерах составляет около 1нс (10^{-9} с). Существующие сейчас массовые технологии производства достигли своих теоретических пределов и нуждаются в кардинальном обновлении. Быстродействие может быть увеличено на несколько порядков при использовании наноструктур.

В нанотехнологиях используют методы, позволяющие создавать объекты в тысячи и миллионы раз меньшие, чем видит глаз человека. Нанотехнологию можно определить и как совокупность методов синтеза, сборки, структуро- и формообразования, нанесения, удаления и модифицирования материалов. Она опирается на систему знаний, навыков, умений, аппаратурное, материаловедческое, метрологическое, информационное обеспечение процессов и технологических операций, направленных на создание материалов и систем с новыми свойствами, обусловленными проявлением размерных эффектов при наномасштабах. Нанотехнология базируется на новых, ранее неизвестных свойствах и функциональных возможностях материальных систем, определяемых особенностями процессов переноса и перераспределения зарядов, энергии, массы и информации при наноструктурировании, то есть при переходе к объектам, представляющим собой интеграцию искусственно или естественно упорядоченных наносистем.

Наноматериалы – это отдельные частицы и композиции веществ, представляющие собой систему структурных элементов с нанометрическими размерами и особым проявлением физического и/или химического взаимодействия, приводящего к возникновению новых, неизвестных свойств вещества или качественному изменению известных химических, электрофизических, оптических, теплофизических, механических, и других свойств.

Наноматериалы являются разновидностью вещества, строительные блоки которого – **наноструктуры** – имеют ориентировочный размер **от 1 до 100 нанометров**. Строительными блоками могут быть самоорганизующиеся молекулярные кластеры, нанотрубки, биологические молекулы, упорядоченные квантовые точки (нанокристаллы), нанопроволки и др.

1.2.История развития нанотехнологий

История развития нанохимии и нанотехнологий есть часть истории развития химии, физики и биологии. Отметим ключевые даты в развитии нанотехнологий.

1.2.1. Предпосылки развития нанотехнологий

Далекими предпосылками развития нанотехнологии можно считать труды древнегреческих философов Левкиппа и Демокрита, которые ещё в V веке до новой эры рассуждали о синтезе веществ с помощью атомов, но только в последние 20–30 лет были разработаны приемы конструирования материалов в нанометровом диапазоне. В стихах «О природе вещей» Тит Лукреций Кар писал об атомистическом строении вещества.

Окрашенные наночастицами металлов стекла были изготовлены в древнем Риме, например, кубок Ликурга, содержащий наночастицы золота с серебром диаметром 70 нм. Он изменяет свою окраску от красного в проходящем свете до зеленоватого в рассеянном свете (рис. 1.3). Средневековые витражи европейских соборов были также окрашены благодаря присутствию в стеклах наночастиц (рис. 1.3). Более 1000 лет назад в Китае был известен способ получения нанодисперсного золота, который использовали для окраски фарфоровых изделий.

Рис. 1.3. Окрашенные нанодисперсными частицами металлов стекла: кубок Ликурга (IV век до новой эры) и средневековый витраж«Труд по месяцам» (Англия, 1480 г.)

В 1803 г. Английский учёный **Джон Дальтон** обосновал атомистическую теорию. В основе его теории лежит пять основных положений.

1. Атомы любого элемента отличны от всех других, причем их характерной чертой является относительная атомная масса.

2. Все атомы данного элемента идентичны.

3. Атомы различных элементов могут соединяться, образуя химические соединения, причем каждое соединение всегда имеет одинаковое соотношение атомов в своем составе.

4. Атомы нельзя создать заново, разделить на более мелкие частицы, уничтожить путем каких-либо химических превращений. Любая химическая реакция просто изменяет порядок группировки атомов.

5. Химические элементы состоят из маленьких частиц, называемых атомами.

Дж. Дальтон впервые изобразил графически строение простейших молекул.

1812–13 гг. Шведский химик **Я. Берцеллиус** предложил и опубликовал современную символику химических элементов в виде латинских больших букв. Количество открываемых атомов элементов быстро возрастало и больших букв в алфавите было недостаточно для написания символов элементов, поэтому он предложил использовать две буквы, большую и маленькую. Благодаря работам Д. Дальтона и Я. Берцеллиуса, химики стали писать уравнения химических реакций современного типа.

Первым научным исследованием невидимых глазом частиц, вероятно, является открытие в 1837 г. шотландским ученым Р. Броуном беспорядочного движения цветочной пыльцы, взвешенных в жидкости. Статья об этом исследовании привлекла внимание многих ученых к изучению поведения частиц, имеющих микроскопические размеры.

1857 г. Знаменитый английскй физико-химик **М. Фарадей** синтезировал коллоидный раствор золота, в котором частицы металла имели размеры~5–10 нм. В 1850–60 годы он изучал рассеяние света водными растворами, стеклами и пытался объяснить механизм окрашивания стекол высокодисперсными (коллоидными) металлами, имеющими разные размеры. Это была едва ли не первая попытка исследования размерных эффектов. Кроме того, М. Фарадей впервые исследовал электрический взрыв проводника. Сегодня этим методом получают кластеры.

В начале XX века теорию броуновского движения развивали одновременно и независимо **А. Эйнштейн и М. Смолуховский**.

1905 г. Швейцарский физик **А. Эйнштейн** (14.03.1879–18.04.1955) опубликовал серию работ по теории броуновского движения. Первая из этих работ называлась «Новое определение размеров молекул». В этой работе он доказал, что размер молекулы сахара составляет примерно 1 нанометр. Интересно, что именно эта работа явилась диссертацией А. Эйнштейна на соискание степени доктора философии, которую он представил к защите на естественно-математическую секцию высшего философского факультета Цюрихского университета.

1908 г. Густав Ми разработал теорию окрашивания стекол металлическими частицами различной природы, размера и формы.

1925 г. Австрийский физико-химик **Р.А. Зигмонди** получил Нобелевскую премию за разработку методики получения коллоидных растворов и их ультрафильтрации. Он сконструировал щелевой оптический ультрамикроскоп (1903), иммерсионный ультрамикроскоп (1913), световой анализатор, мембранный (1918) и сверхтонкий (1922) фильтры.

1926 г. Шведский физико-химик **Т. Сведберг** в начале XX века занимался исследованием высокодисперсных систем, а в 1926 г. получил Нобелевскую премию «за работы в области дисперсных систем» и, прежде всего, за создание ультрацентрифуги для определения размеров высокодисперсных частиц и макромолекул. Это изобретение сыграло важную роль в исследовании строения вещества.

1926 г. Французский физико-химик **Ж.Б. Перрен** исследовал электрокинетические явления, открыл равновесие седиментации, определил значение числа Авогадро (1909), установил бимолекулярную структуру тонких мыльных пленок. Ж. Б. Перрен получил Нобелевскую премию «за работу по дискретной природе материи и за открытие седиментационно-диффузионного равновесия».

1930 г. Немецкий физико-химик **В.В. Оствальд** в книге «Мир обойденных величин» пророчески писал: «Согласно историческому развитию нашего естествознания, мы привыкли свойства всех тел рассматривать с точки зрения материи в массе или же с точки зрения молекулярных и атомистических теорий. До недавнего времени мы не видели, что между материей в массе и материей в молекулах существует целый мир замечательных явлений … промежуточное царство с чрезвычайно многочисленными представителями… Только теперь мы знаем, что каждое тело приобретает особые свойства и показывает своеобразные явления, когда частички его больше размеров молекул, но все же ещё так малы, что их нельзя различить в микроскоп». В то время использовались оптические микроскопы с пределом разрешения до 500 мкм. «Мир обойденных величин» – это в современной терминологии – мир нанообъектов.

1931 г. Немецкие физики **М. Кнолли Э.А. Руска** создали электронный микроскоп, который впервые позволил исследовать нанообъекты. А в 1939 г. компания Siemens, в которой они работали, выпустила первый коммерческий электронный микроскоп с разрешающей способностью 10 нм.

1932 г. Голландский профессор **Ф. Цернике** изобрел фазово-контрастный микроскоп – вариант оптического микроскопа, который значительно улучшил качество изображения. Он исследовал с его помощью живые клетки. В 1953 г. он удостоен Нобелевской премии.

1932 г. Американский физико-химик **И. Ленгмюр** получил Нобелевскую премию «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений». Он развил представления о строении мономолекулярных адсорбционных слоев на поверхности жидкостей и показал, что разреженные монослои обладают свойствами двумерного газа, а в насыщенных монослоях молекулы ориентированы в зависимости от полярности их концевых групп, что позволило в ряде случаев установить их строение, форму и размеры.

1941–44 гг. Английский химик **А. Тодд** впервые синтезировал рибонуклеозиды, а в **1957 г.** получил звание лауреата Нобелевской премии «За работы по нуклеотидам и нуклеотидным коэнзимам».

1945 г. Английский биохимик **Д. Кроуфут-Ходжкин** провела рентгенографический анализ холестерина и других сложных молекул. В 1964 г. ей была присуждена Нобелевская премия «за рентгеноструктурное определение витамина B_{12} и других важных биохимических объектов».

1948 г. Шведский химик **А.В.К. Тизелиус** создал метод фронтальной адсорбционной хроматографии (1931–1935), метод электрофоретического анализа биоколлоидов (микроэлектрофорез, электрофорез на бумаге, иммуноэлектрофорез), за что ему была присуждена Нобелевская премия. Он заложил основы изучения белковой структуры нормальной сыворотки крови.

1956 г. Д. Бардин (США), **У. Шокли** (США) и **У. Браттейн** (США) удостоены Нобелевской премии за открытие транзисторного эффекта и создание первого полупроводникового транзистора, что положило начало современной микро- и наноэлектроники.

1958 г. Английский биохимик **Ф. Сенгер** получил Нобелевскую премию за работы по определению структуры белков, особенно инсулина.

1959 г. Американский физик **Р. Ф. Фейнман** впервые опубликовал работу, где оценивались перспективы миниатюризации технологий. Фейнман научно доказал, что с точки зрения фундаментальных законов нет никаких препятствий к тому, чтобы создавать вещи прямо из атомов. В то время его слова казались фантастикой только лишь по одной причине: еще не существовало технологии, позволяющей оперировать отдельными атомами (то есть «опознать» атом, «взять» его и «поставить» на другое место. Чтобы стимулировать интерес к этой области Фейнман назначил приз в 1000$, тому, кто впервые запишет страницу из книги на булавочной головке. В 60–70-е годы в результате применения электронной микроскопии, рентгеновского дифракционного анализа, а также других методов исследования строения вещества удалось установить структуры сложнейших молекул ДНК и РНК, участвующих в кодировании наследственности человека. Отметим, что только в одной молекуле ДНК, управляющей синтезом лишь одного из белков в организме человека, содержится такое количество информации, которое поместилось бы в книге объемом примерно 150 000 слов.

1973 г. Российские ученые **Д.А. Бочвар** и **Е.Г. Гальперин** с помощью квантово–механических расчетов показали возможность существования сферической стабильной молекулы C_{60}.

1977 г. Бельгийский физик **И. Р.Пригожин** получил Нобелевскую премию «за работы по термодинамике необратимых процессов, особенно за теорию диссипативных структур», послужившей основой развития учения о самоорганизации материи.

1980 г.У. Гилберт (США)**, Ф. Сенгер** (Великобритания)**, П. Берг** (США) получили Нобелевскую премию «за существенный вклад в установление первичной структуры ДНК, за фундаментальные исследования биохимических свойств нуклеиновых кислот, в том числе рекомбинантных ДНК».

1.2.2. Первые шаги развития нанотехнологий

1981 г. Немецкие физики **Г. Бинниг**и **Г. Рорер** создали сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). В 1982 г. с его помощью впервые получили изображение поверхности золота, а затем и кремния с атомарным разрешением (рис. 1.4). Особое научное и практическое значение имеет так называемая структура 7×7 на поверхности (111) кремния. «Я не мог ото-

рваться от изображения. Это было так, как будто мы вступили в новый мир…», писал впоследствии Г. Бинниг о первых наблюдениях на СТМ структуры 7×7 на кремнии (рис. 1.4). В 1986 г. они получили Нобелевскую премию. Дальнейшее развитие сканирующей микроскопии привело к бурному развитию нанотехнологий. По иронии судьбы, огромные возможности СТМ были осознаны далеко не сразу: некоторые научно-популярные издания даже не хотели брать в печать статью Г. Биннига и Г. Рорера, содержащую описание изобретения на основании того, что это якобы «недостаточно интересно»!

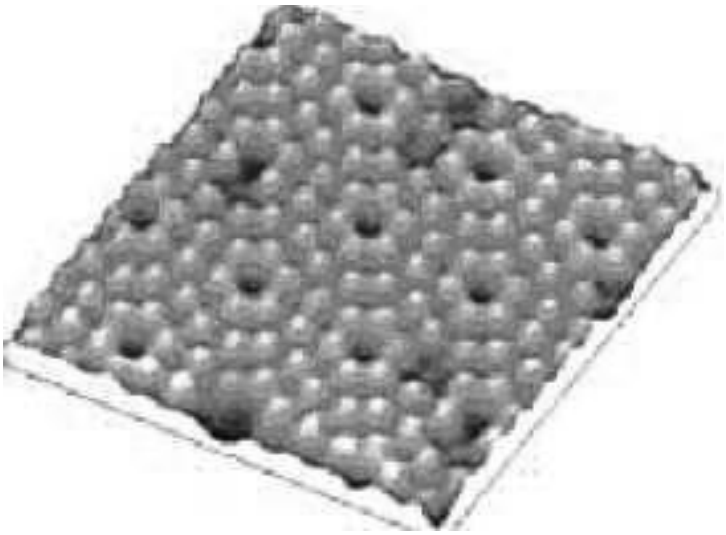
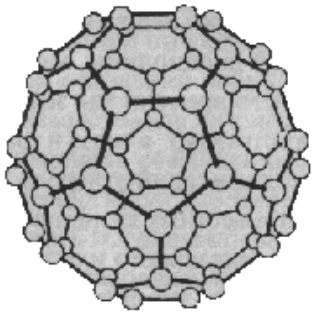


Рис. 1.4. Изображение поверхности монокристаллического кремния, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа (STM)

1982–1985 г.Немецкий профессор **Г. Гляйтер**разработал способ получения компактных материалов с кристаллами нанометрового размера. С этого времени компактные и дисперсные материалы, состоящие из наночастиц, стали называть нанокристаллическими материалами.

1985 г. Г. В. Крото, Р.Е. Смолли и Р.Ф. Кёрл (США) получили новую сферическую форму углерода – фуллерены (рис. 1.5), а в 1996 г. за это открытие получили Нобелевскую премию по химии.



–

Рис.1.5. Фуллерен C_{60}

Инициатором поиска был английский астрофизик Г. Крото, который использовал лазерное испарение и масс–спектроскопию для получения и исследования малых углеродных кластеров. Он обратил внимание на одиночный пик в масс-спектре, который появляется при определенных условиях получения углеродных кластеров. Этот пик соответствовал кластеру C_{60}, который назвали фуллереном в честь американского архитектора Ричарда Букминстера Фуллера. В 1951 г. Б. Фуллер запатентовал структурную основу для строительства сферических конструкций (геодезический купол, рис. 1.6), состоящую из пятиугольников и шестиугольников: её использовали при строительстве павильона США на всемирной выставке ЭХРО-67 в Монреале.

Рис. 1.6. Геодезический купол
(выделены пятиугольники и шестиугольники)

1986 г. В лаборатории цюрихского отделения фирмы IBM Г. Биннигом и Г. Рорером были созданы микроскопы следующего поколения – **атомно-силовые** (АСМ). АСМ позволяют исследовать поверхность вещества с атомным разрешением. Сегодня они широко используются в повседневной практике ученых и технологов.

Современные сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) позволяют **манипулировать** нанообъектами, обеспечивать захват отдельных атомов и перенос их в новую позицию, производить атомарную сборку проводников шириной в один атом, придавая тем самым поверхностям различных предметов новые нужные качества[1].

1986 г. Нанотехнология стала известна широкой публике, особенно благодаря публикациям американского футуролога **Э. Дрекслера,** в которых он предсказал бурное развитие нанотехнологии. В книге «Машины созидания» (Engines of Creation) он выдвинул концепцию универсальных молекулярных роботов, работающих по заданной программе и собирающих любые объекты из атомов и молекул.

1962–1967 гг. Ч. Дж. Педерсен начал исследования бициклических амино-краун-эфиров и изучил этот класс макромолекул. **Д. Д. Крам,** американский химик-органик**,** внес большой вклад в изучение стереохимической направленности реакций. **Ж.-М. Лен** (Франция) с 1970 г обобщил исследования в области химии комплексных соединений, краун-эфиров и открыл явление геометрической и энергетической комплементарности компонентов супрамолекулярных структур. **Ж.-М. Лена** многие считают основателем супрамолекулярной химии. Все эти ученые получили Нобелевскую премию в **1987 г.** «за определяющий вклад в развитие химии макрогетероциклических соединений, способных избирательно образовывать молекулярные комплексы типа «хозяин-гость».

1987–1988 г. В России в НИИ «Дельта» под руководством **П.Н. Лускиновича** разработана первая нанотехнологическая установка (она позволяла под влиянием температуры осуществлять направленное движение атомов на острие зонда электронного микроскопа).

1989 г.Д. Эйглер, сотрудник компании IBM, «написал» название своей фирмы атомами ксенона. Нарис. 1.7 приведен пример подобного «нанописьма» углеродными нанотрубками.

1990 г. В Германии в Гейдельберге **В. Кречмер** и **Д. Хоффман** получили кристаллический фуллерит, состоящий из молекул фуллеренов.

[1]Между прочим, нельзя не отметить один интересный факт: в повести Н. Лескова «Сказ о тульском косом Левше и о стальной блохе», первый русский «нанотехнолог» Левша, сумевший подковать блоху, утверждает, что увидеть надписи на гвоздиках, которыми подкована блоха, можно только в «мелкоскоп» с увеличением в 5 миллионов раз, что в точности соответствует увеличению современного СТМ!

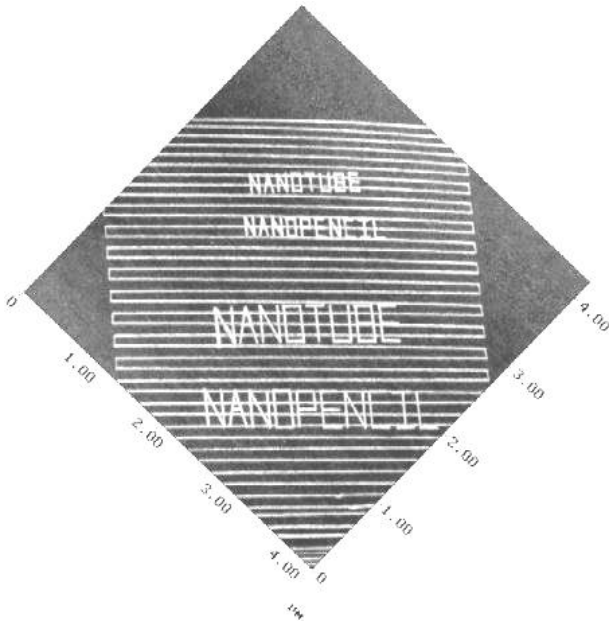


Рис. 1.7. Нанописьмо углеродными нанотрубками на кремниевой подложке

1991 г. Японский ученый **С. Ииджима** при исследовании фуллеренов получил еще одну новую аллотропную форму углерода – нанотрубки (рис. 1.8).

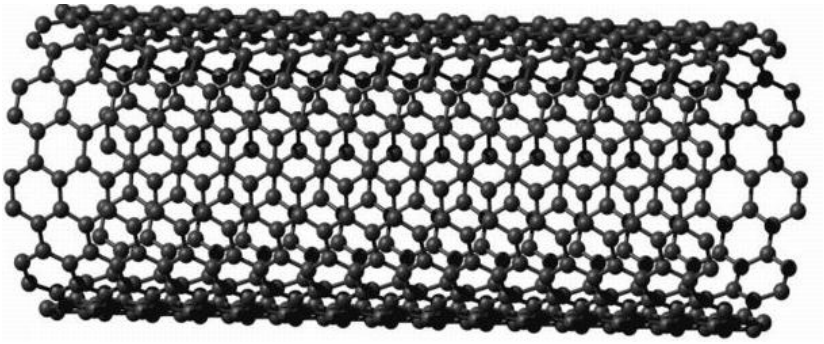


Рис.1.8. Углеродная нанотрубка

1992 г. Фуллерены обнаружены в природе, в минерале шунгите. В этом же году Угарте обнаружил «углеродные луковицы» – онионы, представляющие собой сферические углеродные частицы, состоящие из концентрических графитовых оболочек (рис.1.9).

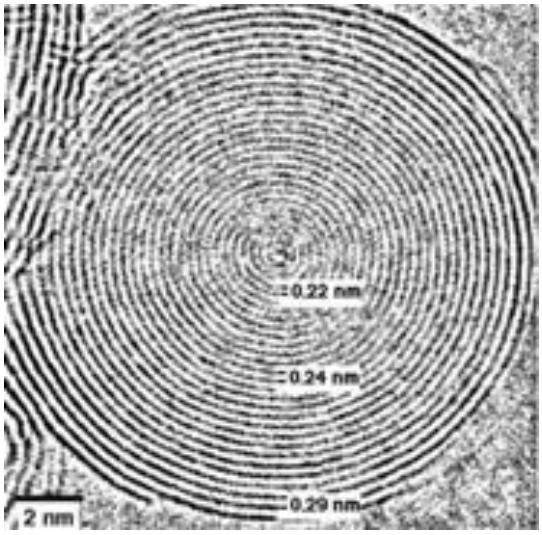


Рис. 1.9. Снимок углеродных онионов в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения

1998 г. Голландский физик **С. Деккер,** профессор технологического университета г. Делтфса, создал первый транзистор на основе нанотрубок.

1998 г. Нобелевская премиябыла присуждена **Д. Цуи** (США), **Х. Штёрмеру** (Германия), **Р. Лафлину** (США) за открытие и объяснение квантового эффекта Холла в наногетероструктурах. Суть этого явления состоит в том, что в наногетероструктурах при низких температурах в сильных магнитных полях группы электронов объединяются в новые частицы, заряд которых меньше заряда электрона. Захваченный квант магнитного поля изменяет природу электронов, превращая фермионы в бозоны. Это открытие привело к созданию новых, более совершенных методов определения электрического сопротивления материалов.

2000 г. Ж.И. Алферов (Россия)**, Г. Крёмер** (Германия)**, Дж. Килби** (США) получили Нобелевскую премию за создание полупроводниковых гетероструктур и интегральных схем.

2007 г.А. Ферт (Франция) и **П. Грюнберг** (Германия) открыли явление гигантского магнитного сопротивления в наногетероструктурах. Это открытие позволило на несколько порядков увеличить скорость быстродействия электронно-вычислительных систем и объём флэш-памяти.

2007 г. Немецкий химик Г. Эртл получил звание лауреата Нобелевской премии за разработку методологии исследования поверхностных явлений на атомном уровне.

2007 г. Правительство России приняло Федеральную Целевую Программу «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы». Это важный политический документ, декларирующий национальную цель – формирование новой нанотехнологической базы инновационной экономики России и на этой основе – повышение качества и уровня жизни народа страны.

2009 г. Британский биохимик **В. Рамакришнан** (1951 г.р.), американский кристаллограф **Т. Стейц** (1940 г.р.) и израильский кристаллограф **А. Йонат** получили звание лауреатов Нобелевской премии за исследование структуры и функций рибосомы. Если ДНК можно назвать генеральным планом, по которому строится и функционирует организм, то рибосома – это тот самый рабочий, который претворяет генеральный план в жизнь, изготовляя по лекалам ДНК соответствующие белки.

2010 г. **А. Гейм и К. Новоселов** (Великобритания), выпускники МФТИ, получили Нобелевскую премию за новаторские эксперименты по исследованию двумерного углеродного материала графена.

2010 г. Американский ученый **Р. Хек**, профессор университета Пердью (США), **Е. Негиши** и японский профессор **А. Сузуки** получили Нобелевскую премию по химии за сборку молекулярного конструктора на основе атомов палладия. Они разработали новый метод создания углерод-углеродной связи с помощью атомов палладия.

2012 г. С. Арош (Франция) и **Д. Вайнленд** (США) получили Нобелевскую премию «за создание прорывных нанотехнологий манипулирования квантовыми системами».

2013 г. А. Карплус (Австрия), **А. Уоршел** (Израиль) и **М. Левитт** (Великобритания) получили Нобелевскую премию «за развитие моделей комплексных химических систем». Разработанные этими учеными методы позволяют моделировать не только простые химические реакции, в которых участвуют малые молекулы, но и реакции биологических молекул – белков, углеводов, ДНК и РНК.

1.3. Что сулит нам развитие нанотехнологий?

Роль нанотехнологий в развитии современного общества становится все более значительной. Нанотехнологии входят в число технологий XXI века, входящих в ядро шестого технологического уклада (наряду с информационными и биотехнологиями). Они определят пути дальнейшего развития не только химии, физики, биологии, материаловедения, но и всей науки и техники на ближайшие десятилетия.

Достижения нанотехнологий уже привели к практическим результатам принципиальной важности. Новые многослойные тонкопленочные структуры (гетероструктуры) значительно улучшают характеристики транзисторов и интегральных схем по сравнению с традиционными кремниевыми схемами. Полупроводниковые светоизлучающие элементы и гетеротранзисторы составляют материальную основу современных информационных технологий. Лазеры, светодиоды, полупроводниковые гетеротранзисторы, резисторы, мимисторы работают в огромном количестве устройств и систем – от проигрывателей компакт-дисков до Интернет-сетей, флэш–памяти. Без них уже невозможно представить современную жизнь.

Один из недавних результатов внедрения нанотехнологий – создание устройств долговременного хранения информации («жестких дисков» или «винчестеров») на основе явления гигантского магнитосопротивления. Это достижение позволило на три и более порядков увеличить емкость компьютерной долговременной памяти при уменьшении габаритов и цены. Одна большая интегральная схема процессора IntelPentium может включать до десяти миллионов транзисторов. Дальнейший прогресс в этой области приведет к созданию технологий, обеспечивающих размещение в 1 $см^3$ микропроцессора до 10^{17} транзисторов, к быстродействию компьютера свыше одного триллиона операций в секунду и к значительному увеличению объема оперативной памяти (более 100 гигабайт).

На основе наноструктурированных материалов созданы:

– разнообразные износостойкие покрытия, существенно продлевающие срок службы изделий;

– сверхпрочные износостойкие ткани;

– нано-электромеханические индикаторы (сенсоры), способные регистрировать единичные молекулы отравляющих веществ;

– молекулярные фильтры, позволяющие осуществить эффективную очистку и опреснение воды;

– эффективные катализаторы для нефтеперерабатывающей промышленности,с помощью которых возможно тонкое разделение углеводородов и проведение направленного органического синтеза;

– негорючие нанокомпозиты на полимерной основе;

– нанодетекторы раковых клеток и нанопрепараты для их удаления;

– биосовместимые ткани для трансплантации органов;

– новые лекарственные препараты и средства доставки лекарств к очагам заболеваний.

Имеется и много других практических достижений нанотехнологий.

Таким образом, нанотехнологии – это новый уровень и этап технологического развития цивилизации.

Литература

1. Минкин В.И. Векторы эволюции: молекулярная инженерия и молекулярная социлогия // Научная мысль Кавказа. – 1997. – N 1. – С. 11– 18.

2. Минкин В.И. Фотоконтролируемые молекулярные переключатели на основе бистабильных стереоциклических органических и координационных соединений // Успехи химии. – 2013 г. – Т.82. в.1. – С.3–26.

3. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. – 2009. – Т.78, № 9. – С. 867 – 888.

4. Наноструктурированные материалы / Под ред. Р. Ханника, А. Хилл. – М.: Техносфера, – 2009.– 488 с.

5. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований./ Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С. и Аливисотоса П. – М.: Мир. – 2002. – 292с.

6. Пул Ч. Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, – 2004.– 328 с.

7. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – 2–е изд., испр. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 416с.

8. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство. – М.: Мир, 2001. – 573 с.

9. Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.: в 2 т./ – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – Т.1. – 480с. – Т.2. – 888с.

10. Taniguchi N. Future trends of nanotechnology. // Intern. J. Japan. Sos. Precision Engineering. – 1992. – V. 26. №1. P.1–7.

11. Drexler K.E. Engines of creation: the coming era of nanotechnology. – New York: Anchor Press. – 1984.

12. Templier C., Acbari Ali Reza, Pranevicius Liudvikas. Nanomaterials. Режимдоступа:http://www.google.com/search?hl=ru&q=Templier+C.+Nanomaterials+&btnG=%D0%9F%D0%BE%D0%B8%D1%81%D0%BA&lr=

13. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям. Серия. Мир материалов и технологий. Т.1,2, 3. 2010 г.

14. Алфимов М.В., Гохберг Л.М., Фурсов К.С. Нанотехнологии: определения и классификация // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, №7–8. –С.8–15.

15. РемпельА.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т.76. №5. – С.474–500.

16. Поздняков В.А. Об обобщенных структурно-масштабных состояниях материалов с ультрадисперсной структурой // Кристаллография. – 2003. – Т.48, N4.– С. 753–754.

17. Feinman R. Miniaturisation / Ed. by A. Gilbert. NewYork.: Reinhold, 1961. – P.282–296.

18. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // Российск. Хим. Журнал. –2002. –Т.46, №5. – С.4–5.

19. Einstein A. Eine neue Beshtimmmung der Molekul dmehsionen. Inaugural Dissertation. Zurich Universitat. – Bern.: Buchdruk. K.J. Wyss, 1905. – 28p.; // Ann. Physik. 1906. B. 19. S. 298–306.

20. Smoluchovski M. Zur kinetischen Theorie der Molekularbewegungen und der Suspensionen // Z. Physik. 1906. Bd. 21. S. 756–780.

21. Svedberg T. Colloid Cemistry: Wisconsin Lectures. New York. Chemical Catalog Comp., 1924. – 265 p.

22. Оствальд Вольфганг. Мир обойденных величин. – Л.: Научное хим.-техн. изд-во, 1930. 37 с.

23. Binnig G., Rohrer H., Gerber H., Wiebel E. Surface studies by scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. Lett. – 1982. – V.49, № 1. – P. 57–61.

24. Binnig G., Quate C.F., Gerber H. Atomic force microscopy // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V.56, №9. – P. 930–933.

25. Martin M., Roschier L., Hakonen P., Parts U., Paalanen M., Schleicher B., Kauppinen E.I. Manipulation of Ag nanoparticles utilizing noncontact atomic force microscopy // Applied Physics Lett. – 1989. – V.73, Issue – P. 1505–1507.

26. Лен. Ж.–М. Супрамолекулярная химия: концепция и перспективы / Пер. с англ. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ниеРАН, 1998.– 334с.

27 Lehn J–M. Programmed Chemical Systems: Multiple Subprograms and Multiple Processing/Expression of Molecular Information // Chem. Eur. J. –2010. V.6. №12. –P.2097–2102.

28. Педерсен Ч. Открытие краун-эфиров: (Нобелевская лекция) // Новое в жизни, науке и технике. Сер. Химия. – М.: Знание, –1989. –№ 1. – С. 3 – 13.

29. Крам Д. Получение комплексов «гость–хозяин»: (Нобелевская лекция) // Новое в жизни, науке и технике. Сер. Химия. – М.: Знание, – 1989. № 1.– С. 13–28.

30. Бучаченко А.Л. Новые горизонты химии: одиночные молекулы // Успехи химии. –2006. – Т.75, №1. – С. 3–26.

31. Коновалов А.И. Супрамолекулярные системы – мост между живой и неживой материей // Известия академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 1. – С.1– 11.

32. Kroto H.W., HeathJ.R., O'BrienS.C., CurlR.F., SmalleyR.E., C_{60}: Buckminsterfullerene // Nature. – 1985.– V. 318, № 6042. – P. 162–163.

33. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. – 1990. – V. 347, № 6291. – P. 354–358.

34. Kroto H.W. Carbon onions introduce new flavour to fullerene studies //Nature. – 1992. – V.359. – P.670-673.

35. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. – 1991. – V.354, N 6348. – P.56–58.

36. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // Успехи химии. – 2013 г. – Т.82. в.1. – С.27–48.

37. Novoselov K.S., Geim A.K., Jang D., Zang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science. – 2004. – V. 306. P. 666–669.

38. Гейм А.К. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену // Успехи физических наук. – 2011. –Т.181. № 12. – С.1284–1298.

39. Новоселов К.С. Графен: материалы Флатландии // Успехи физических наук. – 2011. –Т.181. № 12. – С.1299–1311.

40. Сорокин П.Б., Чернозатонский Л. А. Полупроводниковые структуры на основе графена // Успехи физических наук. – 2013. – Т.183. в. 2. – С.113–132.

41.Shechtman D., Blech I., Glatias D., Cahn J. W. A metallic phase with long-ranged orientational order and no translational symmetry // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V.53. – P.1951–1953.

42. Sutton A.P. Irrational tilt grain boundaries as one-dimentional quasicrystals // Acta Metall. – 1988. – V. 36, N5. – P.1291–1299.

43. Gratias D., Thalal A. Hidden Symmetries in Grain Boundaries // Phil. Mag. Lett. – 1988. – V.57. – P. 63–68.

44. Teo B.K, Sum X.H. Classification and representation of low-dimensional nanomaterials: terms and symbols //J.Cluster Science. 2007. – V.18, N.2. – P. 346–357.

45. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure //Acta Mater. – 2000. – V.48. № 1. – P.1–29.

46. Konrad H., Weissmuller J., Hempelmann J., Birringer R., Karmonic C., Gleiter H. Kinetics of gallium films contained at grain boundaries // Phys. Rev. – 1998. – V. B58. – P.2142–2149.

47. Pokropivny V.V., Skorohod V.V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science //Materials Science and Engineering C. – 2007. – V.27. – P.990–993.

48. Inoue A. Preparation and novel properties of nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloys // Nanostruct. Mater. – 1995. – V.6, N.1–4. – P.53–64.

49. Губин С. П. Что такое наночастица ? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Росс. Хим. Журнал. – 2000. – Т. 44 (6). – С.23 – 31.

50. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Машиностроение-1. – 2003. –112 с.

51. Евдокимов Ю.М., Салянов В.И., Семёнов С.В., Скуридин С.Г. Жидкокристаллические дисперсии и наноконструкции ДНК. М.: Радиотехника. –2008.– 296 с.

52. Клаг У.С., Каммингс М.Р. Мир биологии и медицины. Основы генетики. М: Техносфера, – 2007. 896 с.

53. Рамбиди Н.Г. Структура полимеров – от молекул до наноансамблей. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009. – 264 с.

54. Климов В.В. Наноплазмоника. – М. ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 480 с

55. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. –592с.

56. Алдошин С.М., Зенчук А.И., Фельдман Э.Б., Юрищев М.А. На пути к созданию материалов для квантовых компьютеров // Успехи химии. – 2012 г. – Т.81. в.2. – С.91–104.

57. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука. – 2006. – 453 с.

58. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108, N. 3. – P. 846–910.

59. Арансон И.С. “Активные коллоиды” Успехи физических наук. – 2013. – Т.183. в. 1. – С.87–102.

60. Родунер Э. размерные эффекты в наноматериалах. – М.: Техносфера, 2010.– 352 с.

61. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей. – СПб.: Изд-во «Лань»Б 2013. – 240 с.

62. Терри А. Браун. Геномы / Пер. с англ. – М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2011. – 944 с.

63. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология: Учеб. пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 325 с.

64. Сергеев Г. Б. Нанохимия: Учебное пособие (2-е изд) – М.: КДУ, 2007. – 336 с.

65. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: учебное пособие – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.– 431 с.

66. Нанотехнологии. Азбука для всех. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит. – 2008. – 368с.

67. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2008. – 365 с.

68. Таланов В.М., Ерейская Г.П., Юзюк Ю.И. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. – М.: Издательство «Академия Естествознания», 2008. – 389 с.

69. Таланов В.М., Ерейская Г.П., Методы синтеза наноструктур и наноструктурированных материалов: учеб. пособие / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ). – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2011 – 284 с.

70. Булыгина Е.В., Макарчук В.В., Панфилов Ю.В., Оя Д.Р., Шахнов В.А. Наноразмерные структуры: Классификация, формирование и исследование: Учебное пособие для вузов. – М: Сайн–Пресс, 2006.– 80с.

71. Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов. – М.: Физматлит, 2010. – 270 с.

72. Andersson S., Hyde S.T., Larsson K., Lidin S. Minimal surfaces and structures: from inorganic and metal crystals to cell membranes and biopolimers // Chem. Rev. –1988. –V.88. –P. 221–242.

73. Эрлих Г. Нанотехнологии как национальная идея // Химия и жизнь. – 2008. №3 – С. 32–37.

Глава 2.
МНОГООБРАЗИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

2.1. Иерархия структурных элементов материи

Всё окружающее нас пространство заполняет материя. Важнейшими свойствами материи являются её дискретность, структурность и системная самоорганизация (существование в виде множества взаимосвязанных систем, выражающих упорядоченность ее существования). По отношению к человеку, являющемуся макроскопическим существом, окружающий нас мир может быть условно разделен на три уровня: микромир (мир элементарных частиц и атомов), макромир (окружающие нас предметы и явления) и мегамир (планеты, звёздные системы, Вселенная, Галактики и др.). Конкретные формы проявления материи, её структурные элементы и системообразующие связи представлены на рис. 1.1, 1.2, 2.1.

Рис. 2.1. Характерные размеры структурных уровней организации материи и типы полей, посредством которых осуществляется взаимодействие веществ

В настоящее время предпринимаются попытки создания единой теории всех взаимодействий, которая в принципе могла бы объяснить многообразие пространственно-временных форм существования материи. Одной из таких теорий является теория суперструн. В ней сделана попытка единым образом рассмотреть законы макромира и мик-

ромира, действия которых распространяются и на космические пространства, и на мельчайшие частицы материи.

Первый уровень самоорганизации вещества – уровень гипотетических амеров. Наименьшими фундаментальными частицами материи учёные считают гипотетические суперструны (амеры) или квантовые флуктуации вакуума. Это крошечные одномерные петли, вибрирующие, колеблющиеся, «пляшущие» волокна, гипотетические субстанции, пространственно-временные кванты с характерным размером планковской длины 10^{-35}м и временным интервалом существования приблизительно 10^{-44} – 10^{-24} с. Всё разнообразие материального мира состоит из суперструн, они в свободном состоянии пока не наблюдаемы. Мы знаем о суперструнах сейчас так же мало, как древнегреческие философы знали об атомах два с половиной тысячелетия назад.

Все частицы, которые мы знаем сегодня, и, может быть, откроем в будущем, представляют собой, согласно теории, определённое состояние суперструн (амеров).

Второй уровень самоорганизации вещества – уровень элементарных частиц. Материализованные совокупности суперструн (амеров) проявляются в виде элементарных частиц с размерами ~ 10^{-19} – 10^{-15}м и массой 10^{-28} – 10^{-33} г. Заметим, что эмпирически доступной человеку для наблюдения в настоящее время является область пространства материального мира от 10^{-18} до 10^{30}м. Известно более 500 видов элементарных частиц: электроны, протоны, нейтроны, кварки, мюоны, мезоны, нейтрино и др. Они обладают квантово–волновой природой и характеризуются набором свойств: массой покоя, зарядом, временем жизни, спином, длиной волны, фазой, амплитудой и др. Все вещества состоят из различных элементарных частиц и соответствующих античастиц.

Третий уровень самоорганизации вещества – ядерный уровень. Атомные ядра – центральная массивная часть атома, состоящая из протонов и нейтронов. Размеры протонов и нейтронов составляют $1\cdot10^{-15}$м. Это такого же порядка величины, как и размеры атомных ядер, как и радиус действия ядерных сил. Установлено, что протоны и нейтроны состоят из трех частиц меньшего размера, названных кварками (протон состоит из двух u-кварков и одного d–кварка, а нейтрон – из двух d–кварков и одного u–кварка,). Масса ядра примерно в $4\cdot10^3$ раз больше массы всех входящих в состав атома электронов и примерно равна молярной массе атома химического элемента. Размеры атомных ядер зависят от числа содержащихся в них нуклонов и составляют ~ 10^{-15}м. Взаимодействие нуклонов в ядре осуществляется посредством обмена π–мезонами за очень короткие промежутки времени ~ 10^{-23} – 10^{-24}с. Энергия связи нуклонов в ядре велика и составляет ~ 8,7 МэВ/нуклон. Для сравнения отметим, что энергия связи электрона с ядром у атома водорода составляет 13 эВ, что на шесть порядков меньше. Плотность ядерного вещества чрезвычайно велика по сравнению с плотностью обычных веществ и составляет ~ 10^{14} г/см^3 (для сравнения, плотность воды при 4°С равна 1 г/ см^3, а плотность самого тяжелого металла осмия – 22.7 г/см^3) [1–4].

Четвёртый уровень самоорганизации вещества – атомный уровень. Атом представляет собой целостную электронейтральную ядерно–электронную систему (положительно заряженное ядро, окруженное движущимися по орбитам электронами). Ядро определяет число электронов в атоме. Атом – часть вещества микроскопических размеров и массы; атом – наименьшая частица вещества, являющаяся носителем его химических свойств.

Известно более 3000 разновидностей атомов, среди которых имеется (на сегодняшний день) 118 типов атомов химических элементов. Химический элемент – вид атомов, имеющих различный заряд ядер. Химические элементы систематизированы и классифицированы в Периодической Системе Д.И. Менделеева, которая позволяет прогнозировать состав и свойства еще неизвестных атомов и химических соединений. Атомы, имеющие различное число нейтронов в ядре, являются изотопами. Атомы могут существовать как в свободном, так и в связанном состоянии.

Большинство химических свойств атомов определяется строением и характеристиками их внешних валентных электронных орбиталей (оболочек), на которых электроны связаны

с ядром относительно слабо (энергия их связи с ядром порядка 5 – 100 эВ). Электроны, находящиеся на внутренних электронных оболочках атомов, связаны с ядром значительно прочнее (энергия их связи с ядром порядка $10^2 – 10^4$ эВ) и в химических взаимодействиях практически не участвуют.

Взаимодействие между атомами, приводящее к их самоорганизации, обуславливает существование агрегатов атомов – молекул, кластеров, радикалов, кристаллов и др. форм молекулярной организации вещества.

Пятый уровень самоорганизации вещества – молекулярный уровень. Молекула – мельчайшая частица вещества, обладающая его основными химическими свойствами и состоящая из атомов, соединенных между собой химическими связями. Число атомов в молекуле может быть от двух до сотен и тысяч, как в некоторых витаминах, белках, полимерах и др. Наиболее общие характеристики молекул – молекулярная масса, состав и строение. Атомы в молекуле непрерывно совершают колебательные движения; молекулы могут совершать поступательное движение в газах и жидкостях, а также колебательные, вращательные движения в твердых телах. Размеры молекул могут быть $10^{-10} – 10^{-7}$ м и более. Электромагнитная энергия химической связи в молекулах составляет 5–1000 кДж/моль.

К молекулярному уровню организации материи относятся также кластеры, ассоциаты ионов в растворах и другие атомно-молекулярные образования.

Шестой уровень самоорганизации вещества – супрамолекулярный уровень. Это надмолекулярный уровень структурной организации, он включает сложные молекулярные комплексы, кластеры, клатраты, мицеллы, макромолекулы полимеров и другие образования. Относительно слабые межмолекулярные связи приводят при кооперативном взаимодействии к образованию супрамолекулярных ансамблей, которые можно рассматривать как своеобразный мост между живой и неживой материей. Супрамолекулярные структуры самоорганизуются в биологические системы, например, ключевые биологические системы ДНК, РНК, рибосомы, клетки мембран и т.д. Они представляют собой качественно новый уровень организации материи, на котором возможно самовоспроизведение структур.

Нет резкой границы между молекулярным и супрамолекулярным уровнями организации вещества. Многообразие объектов этих структурных уровней организации материи составляют предмет изучения нанохимии.

Следующие структурные уровни организации **– макромир –** мир, в котором мы живем и **мегамир,** включающий **планеты, Вселенную, Галактики и т.д.**

Взаимодействие структурных элементов каждого уровня осуществляется посредством полей: **слабого**, определяющего поведение элементарных частиц; **сильного**, близкодействующего, управляющего взаимодействием нуклонов в атомных ядрах; **гравитационного**, которое играет важнейшую роль в поведении макротел, планет, галактик; **электромагнитного,** которое обладает универсальным характером и существует между любыми заряженными частицами и телами. Все химические соединения и их взаимопревращения есть результат электромагнитных взаимодействий элементов предшествующего уровня – атомов и их внешних валентных электронных состояний.

Слабое взаимодействие существует только в миркомире, оно ответственно за превращение элементарных частиц. Например, за процесс бета-распада, при котором свободный нейтрон распадается на протон, электрон и электронное антинейтрино. Распад вызывается превращением внутри нейтрона кварка аромата d в кварк аромата u за 10^{-10}с. Носителем слабого взаимодействия являются слабые векторные бозоны, радиус действия которых порядка $10^{-17} – 10^{-18}$ м.

Сильное взаимодействие (сильнейшее из четырех известных видов взаимодействия) обусловливает соединение кварков и антикварков в протоны и нейтроны, а также ядерное взаимодействие, объединяющее протоны и нейтроны в ядрах атомов. Материальной основой сильного взаимодействия является обмен глюонами между кварками за время 10^{-23}с, радиус действия сил ~ 10^{-15} м. Особенностью сильного (ядерного) взаимодействия являет-

ся зарядовая независимость: оно одинаково между двумя положительно заряженными протонами, электронейтральными нейтронами или протонами и нейтронами.

Гравитационное взаимодействие – самое слабое из всех взаимодействий. В макромире оно проявляет себя тем сильнее, чем больше массы взаимодействующих тел, а в микромире оно теряется на фоне более могучих сил. Так, сила электростатического отталкивания электронов в 10^{40} раз больше силы их гравитационного притяжения. Гравитационное взаимодействие обусловливает образование всех космических систем. Носителем гравитационного поля, распространяющегося со скоростью света, является безмассовый гравитон. Радиус действия гравитационных сил бесконечен, время взаимодействия неограничено.

Электромагнитное взаимодействие обладает универсальным характером и существует между любыми заряженными частицами и телами, оно проявляется как притяжение между разноимёнными зарядами и как отталкивание между одинаковыми зарядами. Благодаря электромагнитному взаимодействию произошла самоорганизация элементарных частиц с образованием атомов, а самоорганизация атомов породила молекулы и макроскопические тела. Все химические реакции представляют собой преимущественно проявление электромагнитных взаимодействий. Взаимодействие зарядов обеспечивается обменом виртуальными фотонами за 10^{-20}с. Радиус электромагнитного взаимодействия неограничен.

Посредством электромагнитного поля происходит упорядочивание атомов, приводящее к образованию молекул, сложных ионов, химических радикалов, кластеров, конденсированных форм материи.

Посредством гравитационного и электромагнитного полей взаимодействуют космические системы: планеты, Вселенная, Галактики, Миры.

Предметом нашего детального рассмотрения являются пятый и шестой уровни структурной организации материи. Нанохимия и нанотехнология имеют дело с отдельными нанообъектами, с наноматериалами на их основе, а также с их взаимопревращениями [1–100]. Практически все синтетические материалы (металлы, полупроводники, диэлектрики, стекла, керамика, полимеры и др.) в принципе могут быть получены в наномасштабном состоянии.

Наноматериалы разделяют на компактные материалы и нанодисперсии. Компактные наноматериалы или наноструктурированные материалы – изотропные по макрососставу материалы, состоящие из непосредственно контактирующих между собой нанообъектов. Нанодисперсии состоят из дисперсионной среды (вакуум, газ, жидкость или твердое тело), в которой распределены изолированные друг от друга дисперсной средой наночастицы дисперсной фазы. Расстояния между нанообъектами в нанодисперсиях может меняться в широких пределах от десятков нанометров до долей нанометра в зависимости от концентрации дисперсной фазы.

Исторически сложилось так, что нанообъекты и наноматериалы ранее изучались разными науками (коллоидной химией, материаловедением, физической химией, биологией, медициной, геологией и др.). В каждой из этих наук используется свой язык, терминология, классификация нанообъектов.

2.2. Классификация дисперсных наносистем

Более столетия высокодисперсные материалы изучает **коллоидная химия**. **Дисперсными** называют системы, состоящие из двух или более фаз, с сильно развитой поверхностью раздела. Раздробленную, прерывистую часть дисперсной системы называют **дисперсной фазой,** а непрерывную **– дисперсионной средой.**

Общепринятой в коллоидной химии [29–33, 97, 98] является **классификация дисперсных систем по агрегатным состояниям** дисперсной фазы и дисперсионной среды (классификация В.Ф. Оствальда, таблица 2.1).

Таблица 2.1

Классификация дисперсных систем по агрегатным состояниям

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Тип дисперсной системы	Примеры
Газ	Жидкая	Аэрозоли	Туман, облака
Газ	Твердая	Аэрозоли, аэрогели	Дымы, пыль, порошки
Жидкая	Газ	Газовые эмульсии, пены	Мыльная пена, взбитые сливки
Жидкая	Жидкая	Эмульсии	Молоко, майонез, сливки
Жидкая	Твердая	Наночастицы, золи, гели, суспензии,	Краски, кремы, пасты
Твердая	Газ	Пористые среды и материалы	Твердые пены, мембраны, фильтры
Твердая	Жидкая	Твердая эмульсия, гели	Желе
Твердая	Твердая	Твердые золи	Ксерогели, сплавы, композиционные материалы

К числу дисперсных систем относятся столь резко различающихся по химическому и фазовому составам, физическим свойствам, областям существования и применения такие объекты, как аэрозоли (туманы, дымы, космическая пыль), золи металлов и природных минералов, донные отложения рек, морей и океанов, грунты и почвы, мелкие пески, сырая нефть и природные битумы, пигменты и высокодисперсные наполнители для лакокрасочных и композиционных материалов, керамические массы, цементы и бетонные смеси на их основе, мука и мучное тесто, водно-угольные суспензии и золы от сжигания твердых топлив, водные суспензии целлюлозных волокон для производства бумаги, катализаторные массы, сырьевые шламы многих химических производств. Это указывает на важное значение дисперсных систем, как в природных явлениях, так и при проведении разнообразных технологических процессов, осуществляемых с их участием. Следует отметить, что многие виды дисперсных систем служат стартовой основой для получения дисперсных материалов, таких, как бетоны, лакокрасочные материалы, высоконаполненные резины и пластики, гетерогенные твердые ракетные топлива, керамические изделия, бумага и картон, искусственные кожи и множество других материалов [27 – 40, 54, 66, 97–100].

Наиболее распространены **золи** – седиментационно-устойчивые системы с твердой высокодисперсной фазой в жидкой дисперсионной среде, часто называемые **коллоидными растворами**. Частицы дисперсной фазы находятся во взвешенном состоянии в жидкости. **Гели** – высококонцентрированные структурированные золи (твердые частицы дисперсной фазы в них образуют подвижную структуру – каркас). В газообразной дисперсной среде формируются подобные структуры – **аэрогели.**

Аэрозоли – дисперсные системы, в которых твердые или жидкие частицы взвешены в газовой дисперсионной среде. Среди них особое место занимают **порошки** – твердые частицы дисперсной фазы в воздухе.

При описании дисперсных систем принято использовать ряд их важнейших характеристик [29–33, 97, 98].

1. Главная из них – это **дисперсность**, характеризующая распределение частиц по размерам их эффективных радиусов. По размерам частиц дисперсной фазы дисперсные системы классифицируют на три типа:

а) **грубодисперсные** – размеры частиц более 1000 нм;

б) **высокодисперсные** – размеры частиц от 10 до 1000 нм;

в) **ультрадисперсные системы –** размер частиц 1–10 нм (рис. 2.2).

2. **Площадь поверхности частиц дисперсной фазы, удельная поверхность**. При дроблении вещества его поверхность резко возрастает. Так куб с длиной стороны 27 см (рис. 2.3) имеет площадь граней 0.44 м^2. Если разделим этот куб на множество маленьких кубов с длиной ребра 1 мм, то поверхность всех полученных кубов составит 120 м^2. А если подсчитать поверхность всех кубов с длиной ребра 1 нм, полученных из первоначального куба, то получится, что их общая площадь равна 12 км^2.

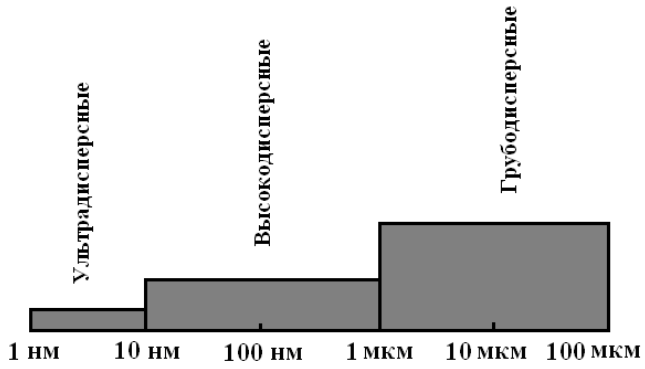


Рис. 2.2. Типы дисперсных систем

Удельная поверхность дисперсной фазы S – это отношение суммарной площади поверхности всех дисперсных частиц к их суммарной массе. Для наночастиц размерами 10 – 100 нм она составляет 6 – 600 $м^2/г$, а отношение поверхности частиц к их массе составляет около 50 %.

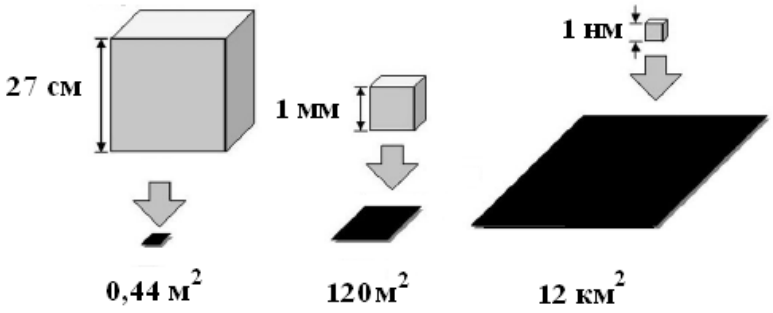


Рис. 2.3. От макро – к наномиру

Удельная поверхность зависит **от формы частиц**. Так поверхность сферы имеет наименьшую площадь среди объектов с фиксированным объемом. Для куба со стороной *a* и с тем же самым объемом, что и у сферы радиуса r, имеем $\frac{4}{3}\pi r^3 = a^3$ откуда $S_{куб.} = 1{,}24\ S_{сфер.}$. Следовательно, куб имеет на 24 % большую удельную поверхность, чем сфера с тем же объемом. Площадь поверхности длинных цилиндров больше площади сферы как минимум $S_{цил.мин.} = 1.146\ S_{сфер}$ при отношении (L/d) = 1. При большем и меньшем отношении (L/d) площадь поверхности (проволок и дисков) значительно возрастает. Таким образом, наноструктуры заданной массы и объема имеют намного более высокие удельные поверхности, когда они являются плоскими или удлиненными по форме (следует учитывать также пористую структуру тел и их дефекты).

Общее выражение для расчета удельной поверхности наночастиц S

$$S = \frac{A}{\rho V},$$

где A – площадь поверхности частицы, V – ее объем, ρ – плотность.

Отсюда следует, **что чем меньше размеры частиц одинаковой формы, тем больше отношение площади их поверхности к объему (или массе).**

Площадь поверхности частиц зависит от их формы. Так сфера диаметром d имеет площадь $A = \pi d^2$ и объем $V = \pi d^3/6$, что дает отношение площади к объему A/V = 6/d.

Цилиндр диаметром d и длиной L имеет объем $V = \pi d^2 L/4$.

При L<<d цилиндр соответствует форме диска с площадью $A \sim \pi d^2/2$ (учитывая обе стороны), что дает A/V~ 2/d.

Аналогичным образом, длинный цилиндр или проволока диаметром d и длиной L>>d имеет A~ 2πrL и A/V~ 4/d. Для расчета удельной поверхности S в $м^2/г$ для частиц разной формы получим выражения:

$$S(d) = \frac{6 \times 1000}{\rho d}$$ сфера диаметром d,

$$S(a) = \frac{6 \times 1000}{\rho a}$$ куб стороной *a*,

$$S(L) = \frac{2 \times 1000}{\rho L}$$ тонкий лист, L<<d,

$$S(d) = \frac{4 \times 1000}{\rho d}$$ длинный цилиндр или проволока, d<<L,

где *a,* d и L выражены в нанометрах, плотность ρ в $г/см^3$.

Таким образом, площадь поверхности частиц зависит от их размеров и формы.

3. **Поверхностное натяжение** является термодинамической характеристикой поверхности раздела фаз. Его определяют как работу обратимого изотермического процесса образования единицы площади поверхности раздела фаз.

Поверхностное натяжение является **мерой нескомпенсированности межмолекулярных сил у границы раздела фаз**, вследствие чего свободная энергия на поверхности раздела больше, чем в объемах соприкасающихся фаз. Силы взаимодействия, определяющие поверхностное натяжение, имеют разную природу: дисперсионные, ориентационные, индукционные взаимодействия (известные как силы Ван-дер-ваальса), электростатические, донорно-акцепторные, водородные и т.д. Поверхностное натяжение представляет собой приближенно сумму вкладов каждого вида взаимодействия частиц, находящихся в системе.

Наличие поверхностного натяжения у жидкостей проявляется в «плавании» иголки на поверхности воды, бегании водяных пауков по поверхности водоемов, подъем воды в капиллярных трубках с вогнутым мениском и опускание ртути с выпуклым мениском. Величина удельной поверхностной энергии (или поверхностного натяжения) определяется химической природой вещества и зависит от температуры, природы граничащих фаз, наличия примесей, заряда и кривизны поверхности жидкости. Поверхностное натяжение воды и органических веществ составляет 20–100 $мДж/м^2$, у металлов с высокой температурой плавления самые высокие значения σ~ 100 $мДж/м^2$, у алмаза σ> 10^4 $мДж/м^2$.

В твердых телах дополнительный вклад в свободную поверхностную энергию вносят дефекты кристаллической решетки, ребра и вершины кристаллов, границы зерен (в поликристаллических телах). Поверхностное натяжение на разных кристаллических гранях различно. Тенденция системы к уменьшению ее свободной энергии приводит к тому, что при отсутствии внешних силовых воздействий жидкость принимает форму шара, а кристалл такую геометрическую форму, которая отвечает минимуму свободных поверхностных энергий ее граней.

С ростом температуры и давления поверхностное натяжение уменьшается.

4. Концентрация частиц дисперсной фазы (ν, моль·$м^{-3}$) – число дисперсных частиц n_d в единице объема системы: ν = n_d/V. Малая концентрации частиц дисперсной фазы характерна для золей **– свободнодисперсных** систем. При увеличении концентрации частиц дисперсной фазы формируются **связанодисперсные** системы **– гели**, высококонцентрированные, структурированные золи. В газообразной дисперсной среде формируются подобные структуры – **аэрогели.**

5. **Время жизни дисперсной системы** – количественная характеристика ее термодинамической устойчивости, а также важнейший технологический показатель. Одни дисперсные системы нестабильны, быстро коагулируют в результате когезии (слипания), рекристаллизации и осаждаются или флотируют, другие существуют длительное время. Так,

высокодисперсный золь золота с размерами частиц ~ 5 нм получен М. Фарадеем ещё в 1867 г. и до сих пор хранится в Лондонском Музее.

6. По энергии взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы разделяют на две группы: **лиофильные (**сильное взаимодействие) **и лиофобные** (слабое взаимодействие). Лиофильные твердые вещества растворимы в данной жидкости, хорошо смачиваются или набухают, как правило, такие дисперсные системы более стабильны. Лиофильность по отношению к воде называют **гидрофильностью**. Гидрофильны, например, водные дисперсии желатина, крахмала, глины. Лиофобные вещества плохо растворимы в дисперсионной среде, плохо смачиваются. Количественной характеристикой лиофильности и лиофобности могут служить **теплоты растворения, набухания и смачивания**. Для твердых поверхностей мерой лиофильности и лиофобности является **краевой угол смачивания**. Лиофобные вещества не набухают в дисперсионной среде, поверхность этих веществ не смачивается данной жидкостью, а лиофобные атомные группы молекул слабо взаимодействуют с молекулами жидкости. Это явление на наноуровне имеет важное значение для создания совершенно новых материалов (глава 5).

2.3. Многообразие и классификация наночастиц и наноструктурированных материалов

Известно немало различных подходов к классификации наноматериалов, некоторые из которых отражены в таблице 2.2. Классификацию наноматериалов можно провести, используя различные признаки: размерность структурных единиц, из которых построены наноматериалы, фазовый состав наноматериала, методы получения, типы объемной структуры и др.

Таблица 2.2

Классификация наноматериалов по различным признакам

Классификация	Примеры
По размерности структурных единиц	
0D (три измерения в нанодиапозоне)	Квантовые точки, молекулы, кластеры, фуллерены, частицы, некоторые типы нанокластерных материалов, нанодисперсии с изолированными друг от друга частицами.
1D (два измерения в нанодиапозоне)	Квантовые нити (пруты, проволоки), нанотрубы, нановолокна, вискеры. К одномерным ультрадисперсным частицам относятся тонкие волокна, очень тонкие капилляры и поры, цилиндрические мицеллы ПАВ. В эту группу также входит линия смачивания (линия трехфазного контакта), разделяющая три фазы: твердое тело, жидкость и газ.
2D (одно измерение в нанодиапозоне)	Квантовые ямы, пленки нанометровой толщины, поверхности, адсорбционные моно- и полислои на поверхности раздела фаз (в том числе и пленки Ленгмюра-Блоджетт), двумерные пластинчатые мицеллы ПАВ
3D	Порошки, волоконные, многослойные и поликристаллические вещества, в которых 2D-, 1D-, 0D-частицы плотно прилегают друг к другу, образуя между собой поверхности раздела – интерфейсы; Трехмерные сверхрешетки из наночастиц, коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, зародышевые частицы, образующиеся при фазовых переходах первого рода (кристаллы, капли, газовые пузырьки), сферические мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных и неводных средах (прямые и обратные мицеллы).
Фрактальная размерность	Аэрогели, дендриты, фрактальные кластеры, высокодисперсные дендритные частицы (дендримеры), рыхлые частицы, получающиеся при агрегации коллоидов или при гелеобразовании, сферолитные частицы в полимерах
По фазовому составу	
Однофазные твердые	Кристаллические, квазикристаллические, аморфные, слоевые
Многофазные твердые	Композиты, многослойные частицы
Многофазные системы	Коллоиды, аэрогели.

Классификация	Примеры
По способу получения	
Компактирование порошков	Метод Глейтера (газофазное осаждение и компактирование) Прессование и спекание Электроразрядное спекание
Интенсивная пластическая деформация	Равноканальное угловое прессование Фазовый наклеп Деформация кручением в условиях высокого давления Размол
Контролируемая кристаллизация и полимеризация	Обычные и высокие давления, однофазные, многофазные и композитные материалы Золь-гель технология, гидротермальный синтез
Пленочные технологии	Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) Физическое осаждение из газовой фазы (PVD) Электроосаждение Ионно-лучевая имплантация Термическое разложение
По типу объемной структуры	
Нанокристаллические	По-видимому, большинство кристаллов может быть получено в нанокристаллическом состоянии
Наноквазикристаллические	Поликвазикристаллические материалы с размером кристаллитов порядка 10 нм
Наноаморфные	Металлические наностекла
Нанокомпозитные	Строительные материалы, многочисленные технические изделия

Кратко прокомментируем содержание таблицы 2.2. Наиболее распространенной является классификация наноматериалов по **размерности структурных блоков** или **структурных единиц**, из которых они состоят. Соотношение линейных размеров структурных блоков позволяет их рассматривать как нуль-, одно-, двух- и трехмерные, соответственно 0D-, 1D-, 2D-, 3D- материалы. Примеры различных наночастиц приведены в таблице 2.3 [7, 9, 41, 53–59, 78, 82–91,96–101] и на рис. 2.4–2.29.

Таблица 2.3

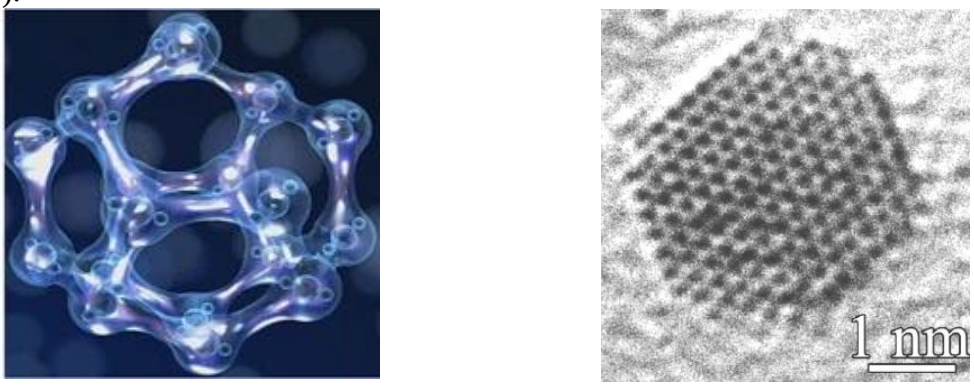
Примеры различных типов наноразмерных материалов

Термин	Английский термин	Геометрические параметры
Наночастицы	Nanoparticles	Частицы, диаметром D< 100 нм,
Кластеры	Cluster	Малые наночастицы, содержащие 2–3 – 1000 атомов
Квантовые точки	Quantum dots	Кластеры, наноструктуры приблизительно сферической или кубической формы настолько малые, что проявляют характеристическое квантовое поведение в электронных и оптических явлениях, диаметр D = 0.1 – 10 нм
Квантовые проволоки	Quantum wire	Проводящие электрический ток нанопроволоки, в которых квантовые эффекты влияют на проводимость, D = 1 – 100 нм.
Квантовые ямы	Quantum well	Наноструктуры с ограничениями для движения электронов в двух направлениях, D≈ 1 – 100 нм
Нанотрубки	Nanotubes	Трубчатые структуры с внешним диаметром D до 100 нм, длиной L< 1 мкм
Нанопруты	Nanorods	Квазиодномерные цилиндрические структуры, D =1 – 100 нм, L< 1 мкм
Нанопроволоки	Nanowire	Синоним термина «нанопрут», но иногда используется для нанопрутов, обладающих электрической проводимостью и имеющих D = 1 – 100 нм, L> 1 мкм
Нановолокна	Nanofibers	Нити, волокна D< 100 нм, L> 1 мкм
Наноусы	Nanowiskers	Структуры в виде игл длиной несколько мкм и толщиной в основании < 100 нм
Наноленты	Nanoribbons	Структуры в виде плоских лент толщиной менее 100 нм и шириной больше толщины

Термин	Английский термин	Геометрические параметры
Наностолбики	Nanocolumns	Наноструктуры с D< 100 нм, L>D
Нанокабели	Nanocable	Структуры с морфологией коаксиального кабеля, D< 100 нм
Наномосты	Nanobridges	Структуры с морфологией, подобной конструкции мостов, длиной десятки мкм и диаметром отдельных «деталей» менее 100 нм
Наногвозди	Nanonails	Структуры в виде гвоздей, D< 100 нм
Нанороторы	4(6)-Fold nanorotors	Наноструктуры в виде ротора с 4 (6) лопастями, диаметр составляющих менее 100 нм
Тетраэдрические Т-наноструктуры	Tetrapod nanostructure	Наноструктура из четырех нанопрутков (D< 100 нм) с общим центром
Нанопорошки	Nanopowder	То же, D< 100 нм,
Супрамолекулы	Supramolecular	Комплексные, сложные органические молекулы, биомолекулы, интеркалаты, клатраты, жидкие кристаллы,
Наноразмерные кристаллиты	Nanodots	Частицы, имеющие чаще всего сферическую или кубическую форму, состоящие из сросшихся монокристаллов размером менее 100 нм
Нанокомпозиты	Nanocomposits	Материалы из частиц различных веществ размерами менее 100 нм

К трехмерным наноматериалам относятся: порошки, волоконные, многослойные и поликристаллические вещества, в которых частицы плотно прилегают друг к другу, образуя между собой поверхности раздела – интерфейсы. Примером трехмерного наноматериала является поликристалл с нанометровым размером зерен; весь объем занят нанозернами, свободная поверхность зерен практически отсутствует. Имеются только границы раздела зерен. Образование интерфейсов и «исчезновение» поверхности наночастиц в трехмерных наноматериалах принципиально важно для понимания их свойств. Свойства сильно агломерированного нанопорошка могут значительно отличаться от свойств компактного наноматериала, состоящего из частиц такого же размера, как и порошок. Трехмерные наноматериалы будут в ближайшем будущем применять для получения твердых сплавов, в авиастроении, в водородной энергетике и т.д.

Нульмерные нанообъекты 0D имеют три измерения в нанодиапозоне. Малые кластеры считают нульмерными объектами, например, кластер воды (рис. 2.4,а), сплава CuAu (рис. 2.4,б).



а) б)

Рис. 2.4. Кластер воды (а) и кластер CuAu на поверхности аморфного углерода (б) [41]

Кластер (англ. cluster – объединение), совокупность двух и более однородных элементов (атомов или молекул), которая может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определенными свойствами. Это минимальные агрегации атомов и молекул, содержащие от 2 до ~ 1000 (10000) структурных единиц и имеющие размеры менее 1–10 нм.

Микрокластеры содержат ~ 2 – 30 атомов или молекул, образующих определенную структуру, и обладают относительной индивидуальностью.

Кластеры, содержащие ~ до 500 и более структурных единиц, равнозначны **наночастицам.**

К нульмерным нанообъектам относят фуллерены (рис. 2.5), малые молекулы органических соединений (рис. 2.6).

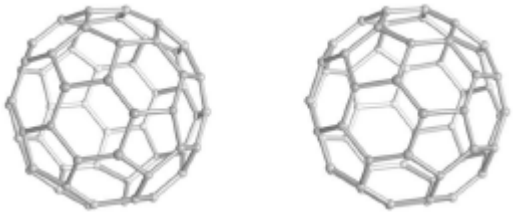


Рис. 2.5. Фуллерены C_{60}

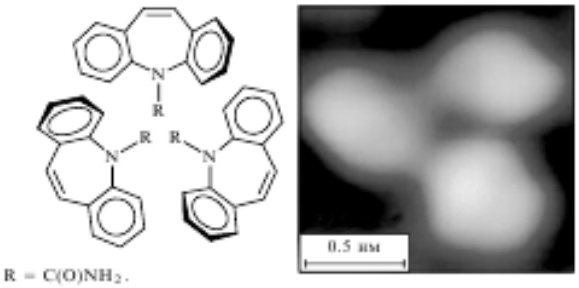


Рис. 2.6. Схема образования тримера карбамазепима (где R– $C(O)NH_2$) и его СТМ-изображение на поверхности Au(111) [59]

Синтезированные из растворов неорганические сферические наночастицы дисульфида молибдена приведены на рис. 2.7.

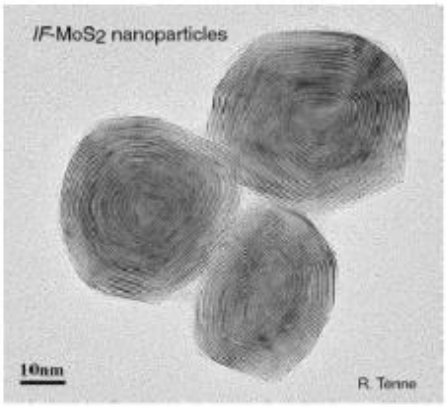


Рис. 2.7. Микрофотография трех фуллереноподобных наночастиц MoS_2с гнездовой структурой. Расстояние между каждыми двумя слоями 0.61 нм [83]

Под руководством французского ученого Бернара Раво в лаборатории CRISMAT в Кане открыт класс неорганических фуллеренов – оксидных бакиболов (рис. 2.8) [60]. Структура фуллереноидного оксида $A1_{84}O_{210}$ (а) подобна структуре фуллерена C_{84}. Сфера $A1_{84}O_{210}$ состоит из 84 тетраэдров $A1O_4$, состыкованных тремя вершинами (кислородными атомами). При этом 126 атомов кислорода образуют внутреннюю сферу, а 84 – «торчат» наружу (в).

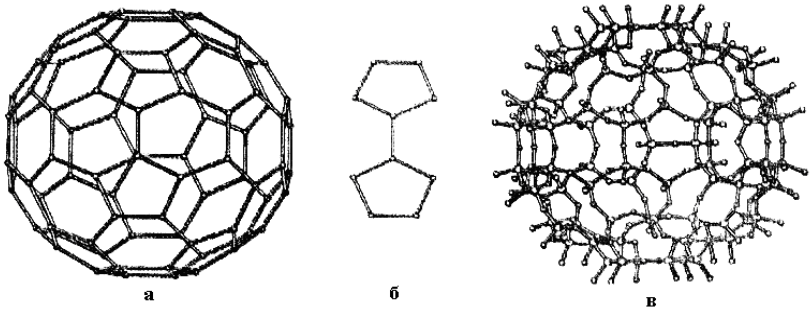


Рис. 2.8. Оксидные «бакиболы» $A1_{84}O_{210}$[84]

К нульмерным нанообъектам относятся супрамолекулы, проявляющие при низких температурах, ферромагнитные свойства (рис. 2.9).

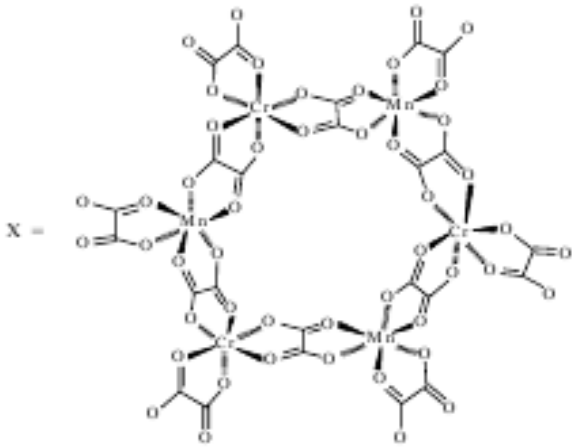


Рис. 2.9. Фрагмент фотохромной структуры для контролируемого переключения магнитных свойств [82]

К 0-мерным нанообъектам относятся природные объекты [9, 39, 57, 76, 85, 86, 90], например **радиолярии**. Они живут на Земле миллионы лет, имеют структуру подобную фуллеренам (рис. 2.10).

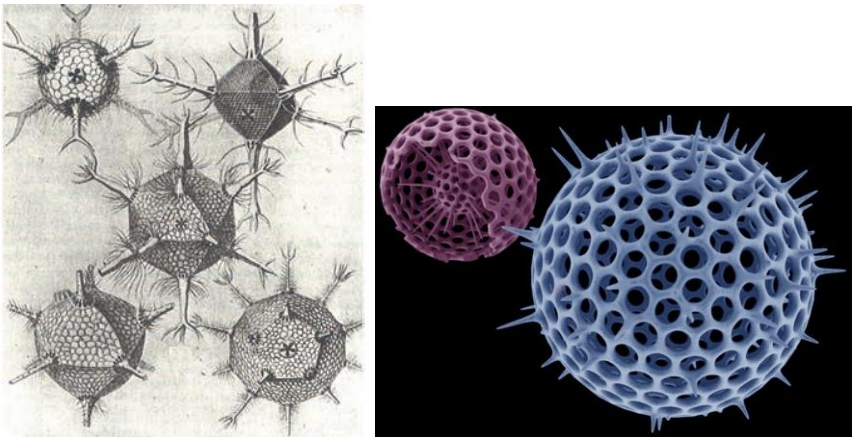


Рис. 2.10. Радиолярии из книги Э. Геккеля «Челленджерский отчет» [57, 76]

Биологические нанообъекты вирусы, их структура собирается из белковых субъединиц, по-разному расположенных относительно друг друга. Строение вирусов с икосаэдрической симметрией внешне существенно не отличается от строения фуллеренов (рис. 2.11, 2.12).

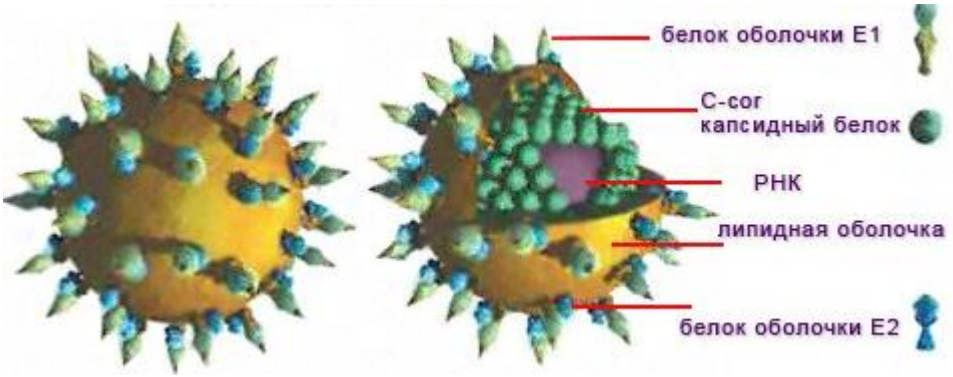


Рис. 2.11. Модель вируса гепатита С

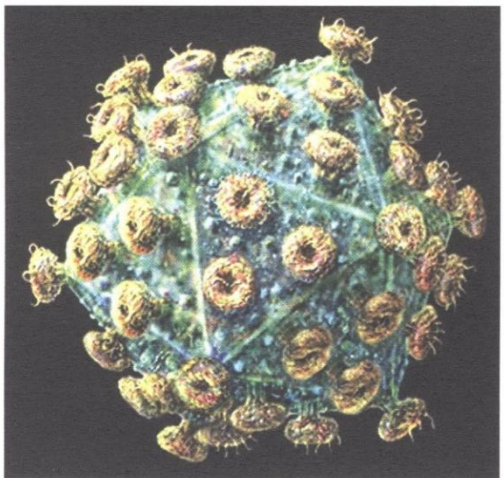


Рис. 2.12. Вирус иммунодефицита человека (ВИЧ) [100]

На поверхности вируса расположены молекулы белков, с помощью которых вирус связывается с клетками лимфоцитами. Через каналы-отверстия вирус выделяет ферменты, повреждающие оболочку лимфоцита, а затем в клетку поступает генетический материал вируса. И вместо защиты организма от болезней лимфоцит превращается в источник новых вирусов.

К нульмерным объектамотносят **квантовые точки и квантовые ямы [7, 9, 41, 53, 54, 78, 100, 101]**.

Квантовыми точками называют, как правило, частицы полупроводников и островки вещества на поверхности, которые проявляют определенные квантовые свойства. На рис. 2.13 показано изображение квантовой точки в электронике – пирамиды, образованной атомами германия на поверхности кремния (снимок получен с помощью сканирующего туннельного микроскопа). Длина пирамиды 10 нм, высота 4 нм. Каждый скругленный элемент в структуре представляет собой атом германия, таких атомов в основании пирамиды модно насчитать 12–14. Такая пирамида образуется самопроизвольно за несколько секунд в результате процесса, названного «самосборкой».

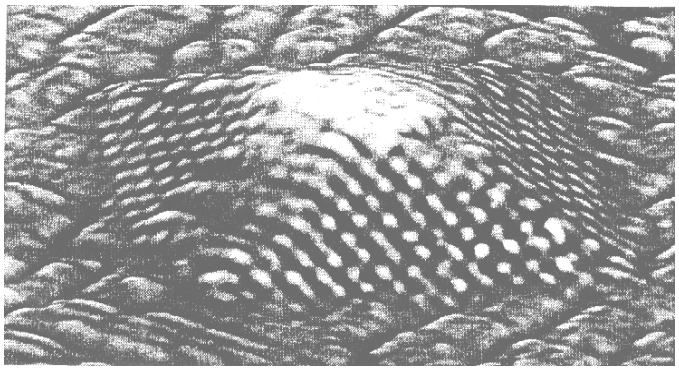


Рис. 2.13. Электронно-микроскопическое изображение квантовой точки, образованной самосборкой атомов (германиевая пирамида на поверхности кремния) [7]

При вакуумном испарении германия на кристаллической поверхности кремния осаждаются атомы германия. Несколько атомов начинают взаимодействовать друг с другом, в результате чего спонтанно формируются структуры типа пирамиды.

Квантовая яма – одномерная потенциальная яма (углубление, квантовая точка), размеры которой примерно равны длине волны де-Бройля.

Одномерные наночастицы 1D имеют два измерения в нанодиапозоне. К ним относят квантовые нити, пруты, проволоки, нанотрубы, нановолокна, вискеры, тонкие волокна, очень тонкие капилляры и поры [7, 9, 53, 54, 69, 83, 89, 91].

Квантовые проволоки – двумерные наночастицы, в двух направлениях имеющие размеры примерно равные длине волны де-Бройля квантовой частицы, а в третьем направлении могут иметь значительно большие размеры (рис. 2.14–2.18).

Рис. 2.14. Квантовые нити (магнитные вискеры $Ba_6Mn_{24}O_{48}$) [9]

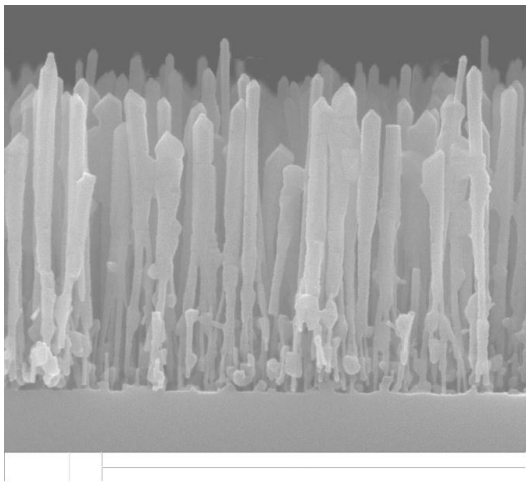


Рис. 2. 15. Кремниевые нанопровода [9]

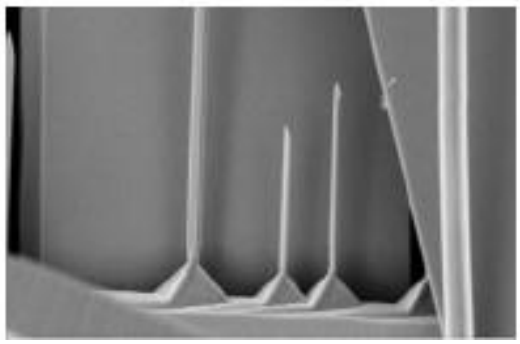


Рис. 2.16. Наноусы диоксида олова, используемые в электронике [9]

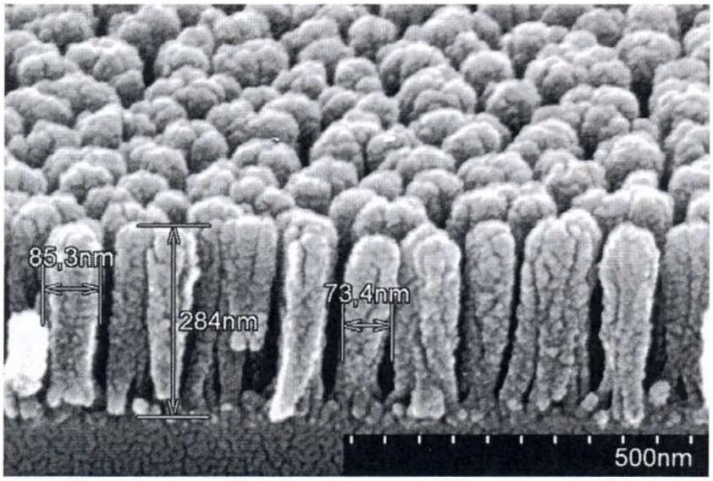


Рис. 2.17. Морфология углеродного слоя в виде столбиков, полученных методом стимулированного плазмой химического осаждения из газовой фазы [55]

К одномерным нанообъектам относятся углеродные и неорганические нановолокна и нанотрубки, со стенками толщиной от одного до нескольких монослоев углерода и длиной до нескольких сантиметров [15, 54, 91] (рис. 1.7, 2.18).

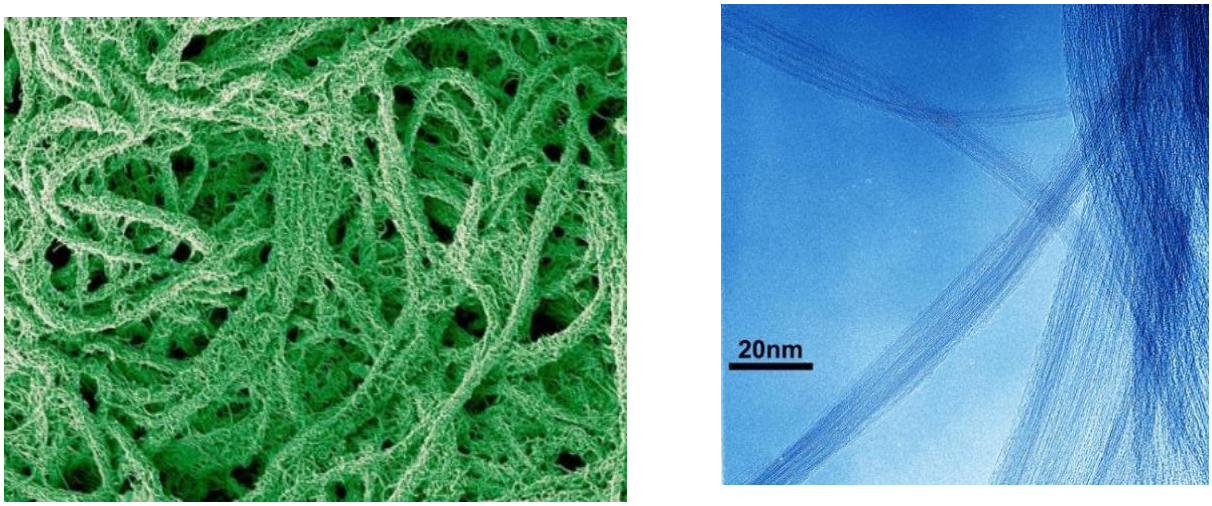


Рис. 2.18. Углеродные волокна (слева) и нанотрубки (справа) [91]

Нанотрубки образуют многие синтетические неорганические соединения, например, диоксид циркония (рис. 2.19) дисульфид вольфрама (рис. 2.20), природные алюмосиликаты (галлоизит, рис. 2.21) сульфид мышьяка (рис. 2.22). На электронно-микроскопическом снимке высокого разрешения легко можно сосчитать число слоев и толщину слоя в многослойной нанотрубке.

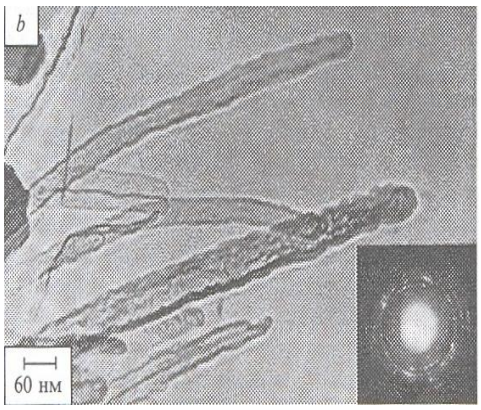


Рис. 2.19. Изображение полой нанотрубки из ZrO_2, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа. На вставке – картина электронной дифракции образца [96]

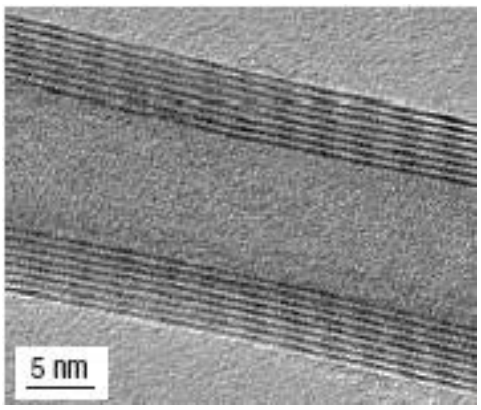


Рис. 2.20. Микрофотография многослойной нанотрубки из WS_2, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Расстояние между отдельными трубками 0.62 нм [83]

На рис. 2.21 представлены наностержни GaN, выращенные при различной температуре.

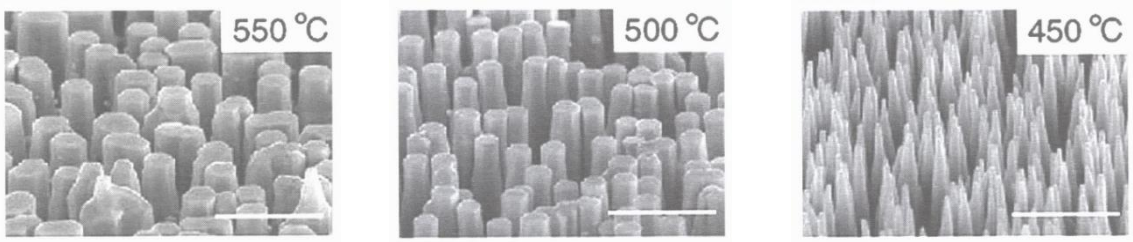


Рис. 2.21. Наностержни GaN, полученные при различной температуре, метка 500 нм [100]

Одномерные наноструктуры могут иметь и геологическую природу (рис. 2.22, табл. 2.1 и 2.2). Так минералы и образцы лунного грунта, который на протяжении около 4.5 млрд. лет подвергался протонной бомбардировке солнечным ветром, содержат 12 простых ве-

ществ (железо, хром, кремний, марганец, магний и другие). На поверхности Луны шел процесс разрушения этих кристаллов до наносостояния.

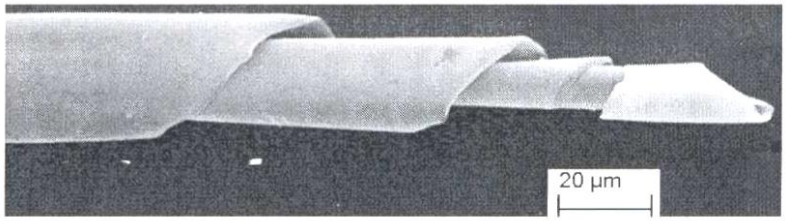


Рис. 2.22. Изображение нанотрубки As_2S_3, полученное методом СЭМ [56]

Двумерные нанообъекты 2D имеют одно измерение в нанодиапозоне, а в двух других измерениях их масштабы могут быть значительно больше**.** К ним относят квантовые ямы, нанопленки и нанопластины [7, 9, 53, 89]. К ним относится недавно полученный и изученный графен, многочисленные пленочные материалы (рис. 2.23–24).

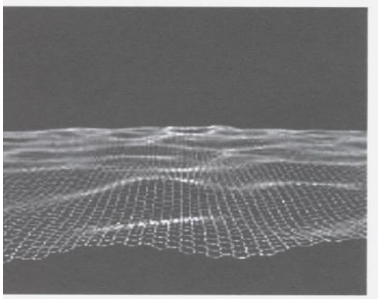


Рис. 2.23. Схематическое изображение пленки графена

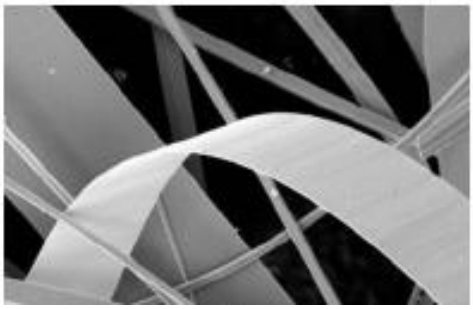


Рис. 2.24. Ленты диоксида олова [9]

Трёхмерные нанообъекты 3D – порошки, наночастицы, наноструктуры (рис. 2.25–26).

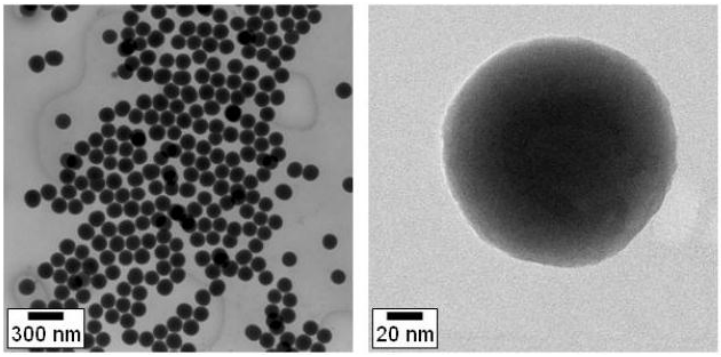


Рис. 2.25. Электронномикроскопическое изображение наночастиц SiO_2

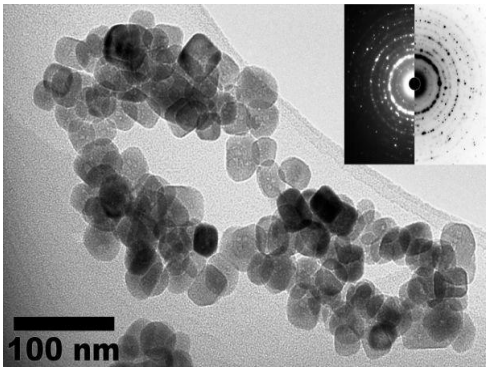


Рис. 2.26. Восьмерка из наночастиц $BaTiO_3$ [100]

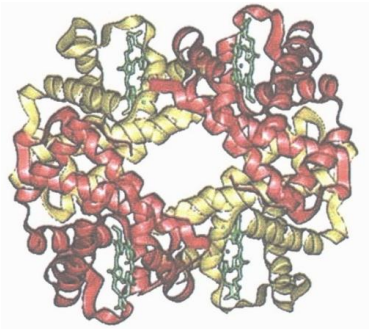


Рис. 2.27. Схема структуры молекулы гемоглобина, установленная методом ядерного магнитного резонанса [100]

Получены многообразные наноструктуры оксида цинка (наногвозди, нанороторы, наностолбики рис. 2.28, 2.29). Длина этих структур несколько микрометров, диаметр стержня 150 – 200 нм; гексагональная «шляпка» имеет диаметр ~ 1 мкм и толщину 50 – 100 нм (рис. 2.28).

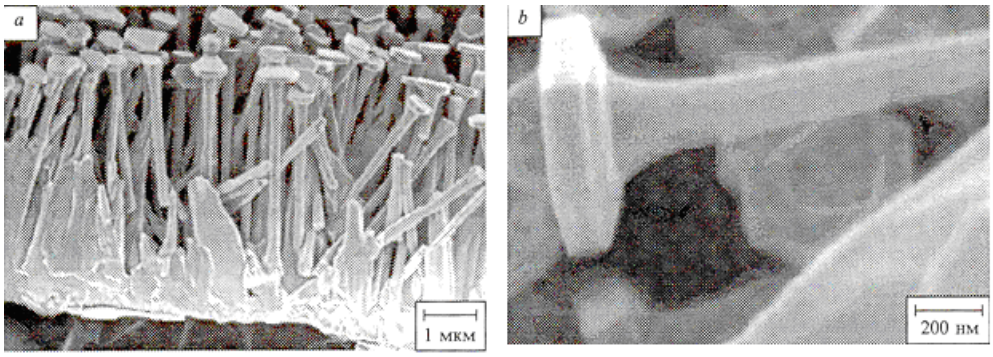


Рис. 2.28. СЭМ–изображение «гвоздей» ZnO [96]

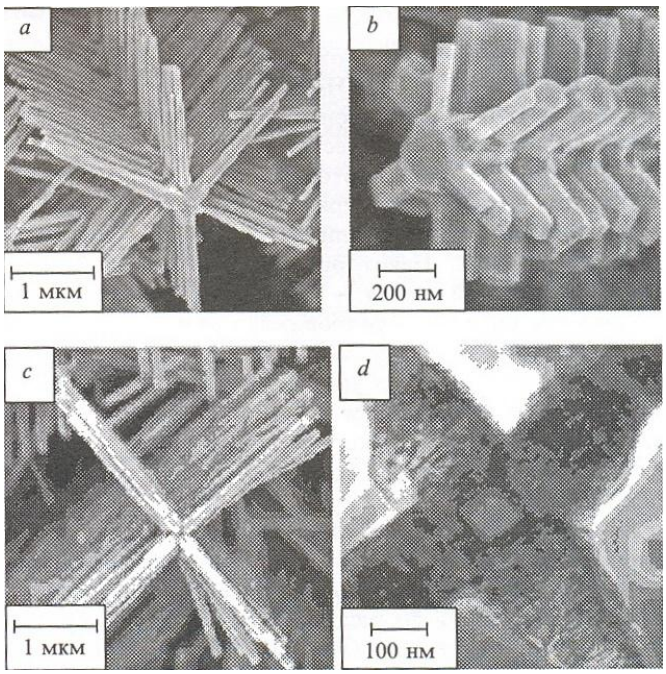


Рис. 2.29. СЭМ (a и c) и ПЭМ изображения (b и d) нанороторов из ZnO с примесью In_2O_3 (шесть и четыре лопасти) [96]

Введение добавки индия в исходную шихту приводит к образованию наноструктур, подобных ротору с четырьмя и шестью лопастями (рис. 2.29). Длина таких «роторов» по центральной оси – десятки микрометров, а длина прутиков, образующих лопасти, – от 200 нм до нескольких микрометров.

2.4. Классификация твердых наноматериалов

В материаловедении структуру компактного композиционного материала характеризуют его макроструктурой (зёренной, фазовой и т.д.), микроструктурой (аморфной, кристаллической, зёрнограничной и т.п.) и субзёренной (атомно-молекулярной, дефектной и др.) [9–21]. Иногда выделяют еще и так называемую **тонкую** структуру, характеризующуюся поверхностными и объемными несовершенствами, остаточными микроискажениями и дефектами упаковки.

Материаловеды рассматривают три уровня структурной организации твердых тел: макроструктуру, микроструктуру (мезоструктуру) и наноструктуру вещества.

Макроскопический масштабный уровень характеризуется размерами структурных элементов порядка $\mathbf{10^{-2} – 10^{-3}}$ **м.** Это – изделия, компакты, агрегаты и агломераты составляющих их частиц, «зёрен», магнитных доменов, и т.д. (рис. 2.30, 2.31).

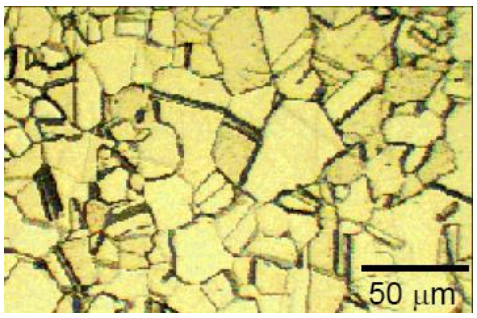


Рис. 2.30. Зерна золота в макроскопическом образце [3]

Микроскопический (мезоскопический) уровень (по-гречески *mesos* означает средний, промежуточный), охватывает объекты размерами $\mathbf{10^{-3} – 10^{-6}}$ **м.** К ним относятся частицы и материалы с включениями, дислокации, двойники, ламели (сросшиеся пластинчатые кристаллиты), области когерентного рассеяния ОКР (мельчайшие совершенные, различным образом ориентированные, кристаллики вещества) и т.д. (рис. 2.31). На этом уровне протекают жизненно важные биохимические процессы между макромолекулами ДНК, РНК, белков, ферментов, субклеточных структур. В мезоскопический масштабный уровень включают материалы с размерами зерен D, превышающими нанометровый диапазон, но значительно меньшими, чем у обычных крупнозернистых материалов (D~ 100 мкм). При размере зерен меньше 1–10 мкм наблюдается влияние структурных элементов вещества на его физические свойства. По результатам многочисленных исследований порошков и водных дисперсий обычно наблюдается симбатная зависимость «размер частиц – свойство».

Рис. 2.31. Классификация веществ по размеру структурных единиц

Наноскопический уровень охватывает структурные элементы вещества размерами **10^{-7} – 10^{-10} м**. Это кластеры и молекулы, наночастицы, нанопорошки, дефекты кристаллической, аморфной, квазикристаллической структуры макротел, поверхности, границы зерен и др. (табл. 2.1, 2.4, рис. 1.1–1.8, 2.3–2.29). К этому уровню относят многие коллоидные системы – золи, аэрозоли, пыли, дымы, гели (хотя они зачастую включают и частицы более крупные, мезоскопического уровня).

Для наноматериалов разделение структур более высокого уровня (макро– и мезоскопический) имеет условный характер, так как состояние материала характеризуется комплексом объемной, граничной, поверхностной наноструктур. С уменьшением размера зёрен наноматериала объемная, граничная, поверхностная структуры становятся все в большей степени взаимозависимыми друг от друга. Поэтому для отнесения вещества к наноматериалу, достаточно, чтобы хотя бы один его структурный элемент, определяющий свойства материала, имел наноразмеры.

Понятие о наноматериале также нельзя смешивать с другим широко распространенным понятием о **субмикрокристаллическом** материале со средним размером зерен от 1 мкм до 100 нм [11, 17]. Свойства субмикрокристаллических материалов, как и наноматериалов, отличаются от свойств крупнокристаллических, крупнозернистых и монокристаллических веществ. Однако, отличие их свойств связано, в основном, с повышенной удельной поверхностью, что приводит к ускорению различных процессов с их участием, например, химических реакций. В субмикрокристаллических материалах размер агрегатов, частиц, зерен или строительных блоков предполагается меньшим микрометра.

Между наноматериалами и субмикрокристаллическими материалами существует принципиальное различие. Именно наносостояние, а не субмикрокристаллическое состояние, является промежуточным между молекулярным и твердотельным состояниями вещества. Именно на нанометровых расстояниях формируются свойства твердого тела. В этом же заключается и физическая причина того, что значительное изменение свойств наблюдается именно в нанометровом диапазоне расстояний.

В материаловедении широко используют иерархически соподчиненные понятия: **порошки → агрегаты и агломераты частиц → зёрна → размеры областей когерентного рассеяния** (рис. 2.32).

Порошками называют сыпучие, раздробленные, находящиеся в непосредственном соприкосновении твердые частицы дисперсной фазы, распределенные в газообразной или жидкой среде. Частицы в порошках обычно объединены в непрочные рыхлые **агломераты** или несколько более плотные, прочнее связанные **агрегаты.** Сами же частицы состоят из монокристалликов – **областей когерентного рассеяния**. В магнитных и электрических материалах выделяют **домены – частицы–монокристаллы,** в которых имеет место одинаковая ориентация магнитных моментов атомов (иногда это области когерентного рассеяния).

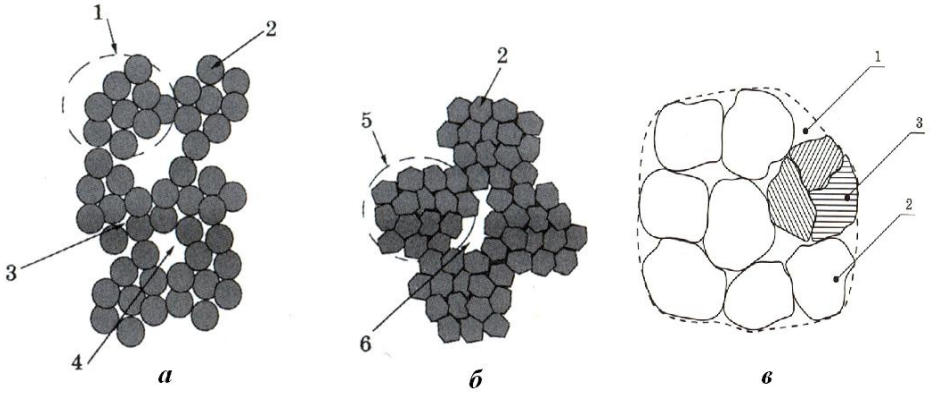


Рис. 2.32. Схематическое изображение порошков агломерированного *(а)* и агрегированного *(б)* и *(в)*;
1 – агломерат, 2 – первичная частица, 3 – внутриагломератная пора, 4 – межагломератная пора,
5 – агрегат, 6 – межагрегатная пора. Структура агрегата *(в)*: 1 – агрегат, 2 – частица,
3 – область когерентного рассеяния (ОКР) [17]

Классификация наноматериалов по типам объемной структуры основана на трех типах структурных состояний твердого тела – кристаллическом, квазикристаллическом и аморфном. Имеется в виду тип дальнего порядка в расположении атомов по всему объему вещества. С этой точки зрения к наноструктурированным относятся нанокристаллические, наноквазикристаллические, наноаморфные, нанокомпозиционные материалы.

Нанокристаллические однофазные и многофазные материалы имеют размеры кристаллитов или структурных составляющих порядка 10–100 нм. В этих материалах проявление особенностей граничных состояний столь же значительно, как и объемных эффектов, поскольку число зернограничных атомов соизмеримо с числом атомов в объеме вещества. **Доля объема, занимаемого межзеренными и/или межфазными границами в наноструктурированных материалах, может достигать 50%**[10, 17]. Схематическое расположение атомов в двумерном пространстве нанокристаллического материала представлено на рис. 2.33.

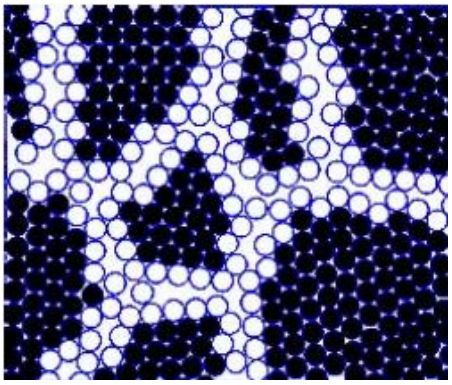


Рис. 2.33. Схематическое представление структуры нанокристаллического материала. Два типа кружков соответствуют атомам в объеме нанокристаллов (черные) и атомам на межкристаллитных границах (белые)

Атомы химически идентичны по составу, но в структурном отношении могут быть разделены на два вида: атомы, расположенные внутри кристаллитов и атомы, расположенные на границе. Внутри кристаллитов имеется дальний порядок расположения атомов. Поверхностные атомы испытывают различное воздействие со стороны соседей, которое зависит от многих параметров, в первую очередь от ориентировки двух соседних кристаллов. Поскольку кристаллики в материале, ориентированы случайно, то таких граничных различных атомов, может быть порядка 10^{19} $см^{-3}$. Хаотичное расположение атомов на границах – характерная черта нанокристаллических материалов.

Следует отметить, что традиционные дисперсно-упрочненные славы, содержащие нановключения иных фаз, но объемная доля которых мала (не более 10%), не относятся к наноструктурированным материалам. Но если объемная доля нановключений велика и среднее расстояние между ними в структуре вещества порядка ~ 10 нм, то такие материалы относятся к наноструктурированным. На рис. 2.34. показан пример наноматериала с фрактальной размерностью.

К наноаморфным материалам относятся наноаморфные металлы (металлические наностекла), аморфные металлические нановолокна, имеющие поперечный размер порядка 10 нм (длина волокон может быть порядка микрона и более [18]). С помощью прессования нановолокон аморфных сплавов можно получить наномикроаморфные материалы – металлические стекла с двумя характерными масштабами структурной неоднородности – микрометровым и нанометровым [13]. Наноаморфные материалы получают компактированием аморфных наночастиц, а также в результате спинодального распада аморфной структуры на аморфные структурные составляющие с нанометровыми размерами. Формирование аморфной структуры материалов приводит к фундаментальным изменениям механических, магнитных, электрических, сверхпроводящих и других свойств.

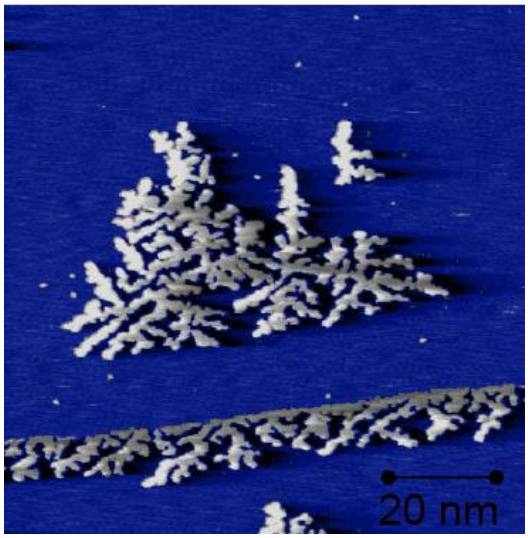


Рис. 2.34. Дендриты серебра, выращенные при 130 К на поверхности (111) платины [42]

Наноквазикристаллические материалы были открыты 1984 году, их структурной особенностью является квазипериодический трансляционный и дальний ориентационный порядок (рис. 2.35) [19, 20, 26, 75, 88].

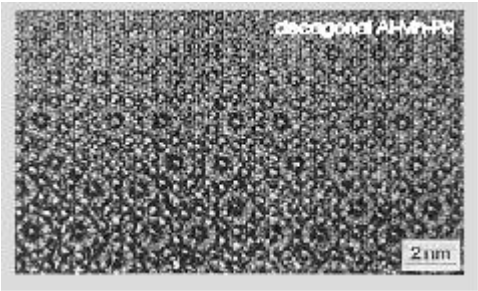


Рис. 2.35. Электронномикроскопический снимок поверхности квазикристалла [20]

В настоящее время интенсивно исследуются структуры и свойства квазикристаллических материалов. Существенно, что уже получены и наноквазикристаллические материалы с размером зерен порядка 10 нм. Значительный интерес представляют и материалы с квазипериодической структурой границ зерен. Такая структура характеризуется иррациональными отношениями чисел различных структурных элементов, образующих границу [20, 21].

2.5. Классификация композиционных наноструктур

Нанокомпозиты – это сложные материалы, состоящие из нескольких (двух или более) веществ. Для того чтобы материал можно было бы считать композитом, необходимо выполнение нескольких условий: 1) доля каждого компонента не должна быть ниже некоторого значения, например, 5%; 2) свойства составляющих компонентов должны существенно различаться; 3) они образуются путем смешения различных составляющих компонентов (поэтому, например, сплавы, имеющие двухфазную микроструктуру, образующуюся при кристаллизации из гомогенного расплава, не являются композитами).

У нанокомпозитов геометрические параметры компонентов находятся в наноразмерном интервале. Можно выделить две основные группы нанокомпозитов:

– «микро–нано» тип: в микрокристаллической матрице наноразмерные частицы или включения второй фазы распределены или внутри зерен (рис. 2.36 а), или на межзеренной границе (рис. 2.36 б), или внутри зерен и на межзеренной границе одновременно (рис. 2.36 в);

– «нано–нано» тип: нанокристаллическая фаза или включение в нанокристаллической матрице (рис. 2.36 г), или наноразмерные волокна в нанокристаллической матрице (рис. 2.36 д), или нанокристаллические зерна в нанослое второй фазы (рис. 2.36 ж).

Приведенная систематика носит качественный характер. В настоящее время синтезировано и охарактеризовано огромное число разновидностей низкоразмерных наноматериалов, относящихся нано-нано типу композитов. В будущем типология нанокомпозитов должна быть существенно расширена, так как известны не только 0D–, 1D–, 2D–, 3D–мерные структуры, но и их всевозможные комбинации (табл. 2.4) [22–24], фрактальные структуры [74].

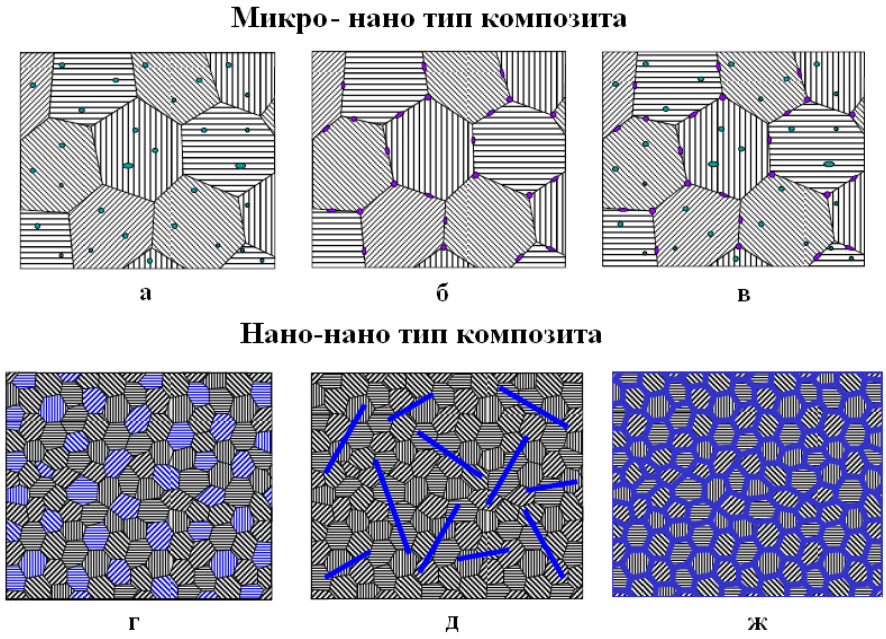
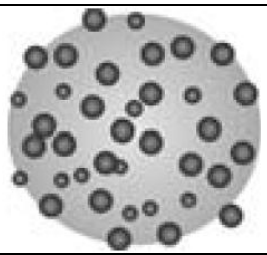


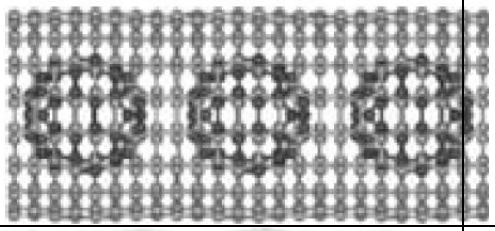
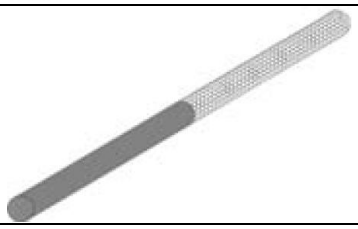
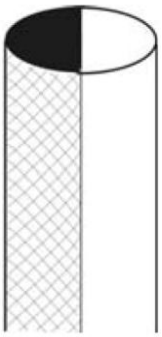
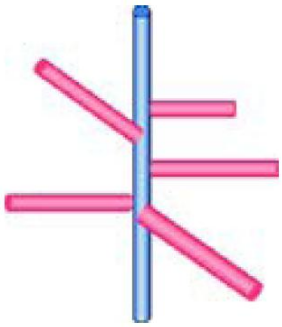
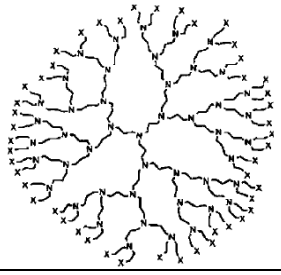
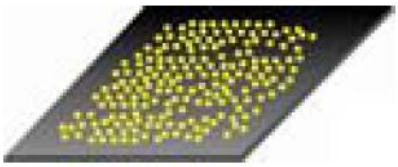
Рис. 2.36. Два типа нанокомпозитов [22]

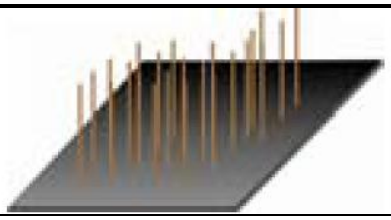
В таблице 2.4 приводится многообразие композиционных наноматериалов, используется абравиатура английских слов nanodots (nanoparticles) ND (NP), nanocrystalNC, nanoshellNS для обозначения 0D-структур: наноточек (наночастиц), нанокристаллов, наноячеек. 1D-структуры обозначаются аналогично: NW-nanowiire, CNT – carbonnanotube, SW – single-walled и MW – multi-walled или на русском – нанопроволоки, углеродная нанотрубка, одностенная и многостенная, а MWCNO означает многооболочечный углеродный онион.

Таблица 2.4

Многообразие типов, классификация нанокомпозитов типа «нано-нано» и их обозначения [16]

Типы наноматериалов	Символ	Схема	Примеры
0D в 0D	@		AuND@SiO_2NS
0D на 0D	*		Fe_3O_4ND*SiO_2NS
0D на 1D	÷		AuND÷SiNW

Типы наноматериалов	Символ	Схема	Примеры
0D в 1D	⊂		$C_{60} \subset$ CNT
0D в 1D	⊂		SiND $\subset$ SiO_2NW
1D на 1D (радиальная гетероструктура)	⊂		SiNW $\subset$ CNT
1D на 1D (аксиальная гетероструктура)	–		SiNW - CNT
1D на 1D (биаксиальная гетероструктура)	|		SiNW | SiO_2NW
1D на 1D (ветвистая или иерархическая)	┼		CdS ┼ ZnS
1D на 1D (дендример)	<		G_0{N≡}<G_{1-4}{-$(CH_2)_3$N=}<G_5{-{$(CH_2)_2$CN}
0D на 2D	∴		AuND ∴ Si

Типы наноматериалов	Символ	Схема	Примеры
1D на 2D (перпендикулярное расположение)	⊥		SiNW ⊥ Si
1D на 2D (параллельное расположение)	‖		CNT ‖ Si
2D на 2D (квантовые колодцы)	⁄		$Si/Si_{1-x}Ge$

Общие правила написания формул структур нанокомпозитов сводятся к следующим положениям:

1) от меньшей к большей размерности компонентов;

2) от внутренних к внешним компонентам;

3) от меньших размеров к большим;

4) от вторичных компонентов к главным.

Приведем примеры, поясняющие принципы написания формулы гетероструктурных нанокомпозитных материалов.

Запись ND÷NW означаетструктуру, в которой 0D – наноточки размещаются на внешней поверхности 1D нанопроволоки.

Запись NS1@NS2@NS3 означаетструктуру, в которой наноячейка NS1 (меньшего диаметра) находится внутри двух других ячеек NS2 (промежуточная ячейка) и NS3 (ячейка наибольшего диаметра). Например, $SiO_2ND@AuNS@ SiO_2NS$.

Запись ND1*NS2 означаетструктуру, в которой наноточка ND1 меньшего размера размещаются на внешней поверхности большей по размеру наноячейки NS2. В частности, NS2 может быть также наноточкой большего диаметра. Например, $Fe_3O_4ND_*SiO_2ND$.

В принципе может существовать связанная система наноточек. В этом случае формула такого нанокомпозита будет 0D1-0D2. Но пока известны только наноструктуры типа 1D1-1D2, например, SiNW–CNT.

Запись ND1┤ ND2 означает, что на структуре ND2 находится ветвистая структура ND1.

“1D на 2D” нанокомпозиты представляются типами “‖“ и “⊥“ в зависимости от того, параллельно или перпендикулярно располагается ось 1D наноматериала на поверхности 2D наноматериала.

Общая формула записи дендримеров может быть представлена следующим образом: ядро< генерация 1< генерация 2 и т.д. Поясним эту формулу на примере дендримера состава $G_0\{N\equiv\}<G_{1\text{-}4}\{\text{-}(CH_2)_3N=\}<G_5\{\text{-}\{(CH_2)_2CN\}$, принципиальная схема которого показана в табл. 1.2. Ядро G_0 – это $\{N\equiv\}$, генерация 1 – это модуль $\{\text{-}(CH_2)_3N=\}$, генерация 2 – это снова $\{\text{-}(CH_2)_3N=\}$, генерация 3 – это по-прежнему $\{\text{-}(CH_2)_3N=\}$, генерация 4 – это еще $\{\text{-}(CH_2)_3N=\}$ и, наконец, генерация 5 – модуль состава $\{\text{-}(CH_2)_2CN\}$.

Символ ∴ используется для обозначения 0D наноточек, осажденных на 2D поверхности. Примером могут быть Si, Ge, Au, Ni, CdSe, CdS и др. на 2D поверхности Si. Соответствующие формулы будут иметь вид: SiND ∴ Si, GeND ∴ Si, AuND ∴ Si и т.д.

Если 0D структура имплантирована во внутрь 2D структуры или 0D (а также 1D) структура имплантирована во внутрь 1D структуры, то используется символ ⊂ . Напри-

мер, формула гетероструктуры, образованной фуллереном имплантированным в углеродную многолистную нанотрубу, имеет вид $C_{60} \subset SWCNT$.

Могут быть и более сложные по строению композитные наноматериалы, для которых пока не разработана система обозначений.

2.6. Классификация наноматериалов Глейтера и ее усовершенствованный вариант

Глейтер предложил классификацию наноструктурированных материалов (НСМ), основываясь на **двух группах параметров: химическом составе кристаллитов и размерности (форме) кристаллитов** (рис. 2.37) [23].

Форма кристаллитов представлена **тремя типами**: слоевая, стержневая (с толщиной слоя или диаметром стержня порядка нескольких нанометров) и одинаковоориентированными кристаллитами. В зависимости от химического состава кристаллитов три группы НСМ сгруппированы в **четыре** семейства. Всего получилось **12 категорий кристаллических НСМ**.

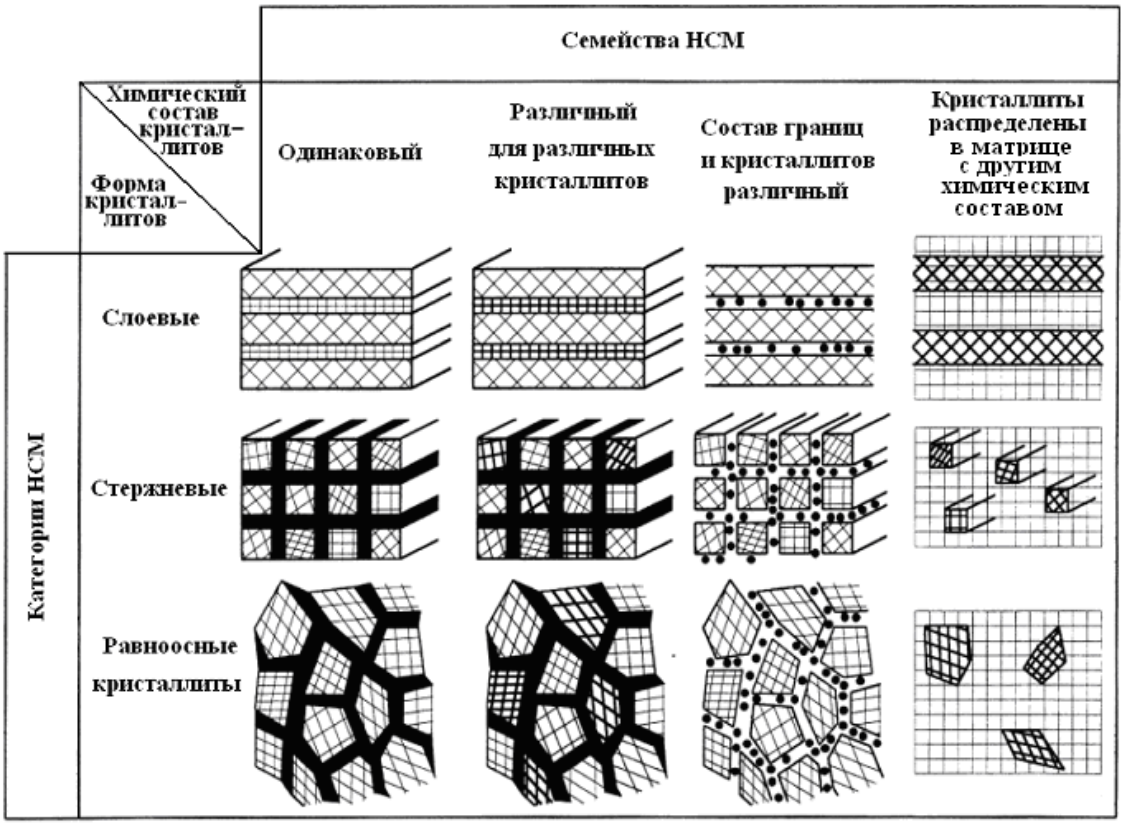


Рис. 2.37. Классификация наноструктурированных кристаллическихматериалов по Глейтеру [23]

В самом простом случае (первое семейство на рис. 2.37) все кристаллиты и межкристаллитные области имеют один и тот же состав.

Во втором семействе кристаллиты имеют разный химический состав (на рис. 2.37 использованы различные толщины линий для различения этих кристаллитов). Квантовые ямы и мультислоевые структуры соответствуют этому случаю.

Если состав кристаллитов отличен от состава границ, то получается третье семейство НСМ. Если один тип атомов (молекул) локализуется на границах, то образуются локальные химические модуляции структуры. Такие материалы известны: так, например, в кристаллах W на границах зерен сегрегируется Ga [23]. Недавно получен материал, структура которого состоит из наноразмерных кристаллов Al_2O_3, разделенных сетью некристаллических слоев Ga [24].

Элементарные строительные единицы (блоки):

1. 0D	2. 1D	3. 2D
Молекулы, кластеры, фуллерены, кольца, тороиды, домены, частицы, порошки, зерна	нанотрубы, волокна, нити, вискерсы, спирали, пружины, иглы, колоны, геликоиды, полости, столбики, проволоки, ленты	слои

0D – наноструктуры:

4. 0D0	5. 0D00
скопления однородных частиц	скопления разных частиц, внутренние полости в дендримерах, онионы

1D – наноструктуры:

6. 1D0	7. 1D00	8. 1D1
молекулярные цепочки, полимеры	гетерополимеры	связки, жгуты, кабели, загоны
9. 1D11 гетероцепочки, гетерокабели, щетки, гетеросвязки, соединения		10. 1D10 бусины, пиподы, фуллерено-волокна

2D – наноструктуры:

11. 2D0 фуллереновые пленки	12. 2D1 наносолома, волокнистые пленки	13. 2D2 разбиения, мозаики, слоевые пленки
14. 2D00 гетеропленки гетерочастиц, порошки фуллеренов	15. 2D10 волокна из фуллеренов	16. 2D11 пленки из волокон и нанотруб
17. 2D20 листы из фуллереновых пленок	18. 2D21 мосты, волокнисто-слоевые пленки	19. 2D22 гетеослои, MOS-структуры
	20. 2D210 фуллерено-волокнистые слоевые пленки	

3D – наноструктуры:

	21. 3D0 фуллериты, клатраты, каркасные структуры, туман	
22. 3D1 каркасы из волокон и нанотруб	23. 3D2 слоисто-каркасные, сотовые структуры, пены	24. 3D00 золи, коллоиды, смоги, композиты из гетерочастиц
25. 3D10 волоконно-порошковые каркасы	26. 3D11 решетки из гетероволокон и нанотрубок	27. 3D20 интеркалаты, слоисто-порошковые каркасы
28. 3D21 перекрестно-полосатые слои, волокнисто-слоевые каркасы	29. 3D22 гетеослои	30. 3D30 опалы, дисперсии, частицы, поры, фуллерены в матрицах
31. 3D31 мембраны, волокнистые композиты	32. 3D32 пары трения, контакты, границы зерен, внутренние поверхности	33. 3D210 композиты из слоев. волокон и частиц
34. 3D310 мембраны+ примеси, порошково-волоконные композиты	35. 3D320 порошково-слоистые композиты	36. 3D321 слоисто-волокнистые композиты в матрицах

Рис. 2.38. 36 классов наноструктурированных материалов [23]

Четвертое семейство НСМ образовано наноразмерными кристаллитами, распределенными в матрице с другим химическим составом. Примером является Ni_3Al в матрице Ni [23]. Первое семейство НСМ является однофазным, а остальные – многофазными материалами. Интересно отметить, что нанотубулярным формам вещества не нашлось места в этой классификации.

Границы кристаллитов в первом и во втором семействах наноструктурированных материалов выделены черным цветом, чтобы подчеркнуть различие в расположении атомов на границах и в кристаллитах. Химический состав кристаллитов и границ в первом семействе одинаков. Во втором семействе границы различают кристаллиты двух типов, отличающихся химическим составом.

В классификации Глейтера заложена идея зависимости свойств наноструктурированного материала от границ зерен. Классификация НСМ Глейтера была усовершенствована в работах [25, 72, 93–94]. Согласно новой концепции свойства НСМ существенным образом зависят от формы свободной поверхности. Эта классификация включает четыре параметра:

k – размерность НСМ в целом; l, m, n – размерности строительных блоков; $k \geq l, m, n$ и $l, m, n = 0, 1, 2, 3$.

Наиболее совершенный вариант классификации наноструктурированных материалов НСМ в материаловедении представлен в работе Покропивного [25, 93, 94]. Согласно его концепции свойства НСМ существенным образом зависят от формы свободной поверхности. Эта классификация включает четыре параметра: k – размерность НСМ в целом; l, m, n – размерности строительных блоков; $k \geq l, m, n$ и $l, m, n = 0, 1, 2, 3$.

Параметры обусловливают существование 36 классов НСМ (рис. 2.38):

– 3 класса элементарных строительных блока (0D, 1D, 2D);

– 9 простых классов kDl, построенных из **одного** сорта строительных блоков;

– 19 бинарных классов kDlm, построенных из **двух** сортов строительных блоков;

– 5 основных тройных классов kDlmn, построенных из **трех** сортов строительных блоков.

Классификация позволяет прогнозировать особенности некоторых электронных свойств наноматериалов, используя известные результаты, полученные для плотности электронных состояний (ПЭС) $\rho(E)$ нанообъектов: $\rho(E) \sim\sqrt{E}$, $\rho(E) = \text{const}$, $\rho(E) \sim 1/\sqrt{(E - E_0)}$ и $\rho(E) \sim\delta (E - E_0)$ для 3D, 2D, 1D и 0D наноструктур соответственно.

Так, возможно предсказать общее поведение ПЭС для каждого класса НСМ, комбинируя ПЭС строительных единиц и наноструктурированного материала в целом. Например, ПЭС для 2D1-класса должна быть

$$\rho(E) \sim \text{const} + 1/\sqrt{(E - E_0)}.$$

По мере накопления экспериментальных результатов по синтезу и характеризации НСМ рассмотренные классификации будут уточнены, расширены и, возможно, будут предложены новые классификационные системы НСМ.

Более детальная классификация наноматериалов по типам объемной структуры должна учитывать не только объемную, но и граничную и поверхностную структуры. Причем с уменьшением размера зерен наноструктурированного материала объемная, граничная и поверхностная структуры становятся все более взаимосвязанными. Учет поверхностных и граничных состояний особенно важен для низкоразмерных систем – для наночастиц, нанонитей и нанопленок.

Кристаллические, квазикристаллические и аморфные материалы, содержащие **нанопоры,** среднее расстояние между которыми порядка 10 нанометров, также относят к наноматериалам [68, 73, 70, 87, 99–100]. Для этих материалов **учет внутренних поверхностных состояний** является принципиальным. Разработаны варианты их классификации [68, 73, 79] по различным признакам (по размерам и форме пор, их доступности и т. д.).

Ниже представлены электронные снимки некоторых гетероструктур, композиционных и пористых наноматериалов (рис. 2.39–2.45).

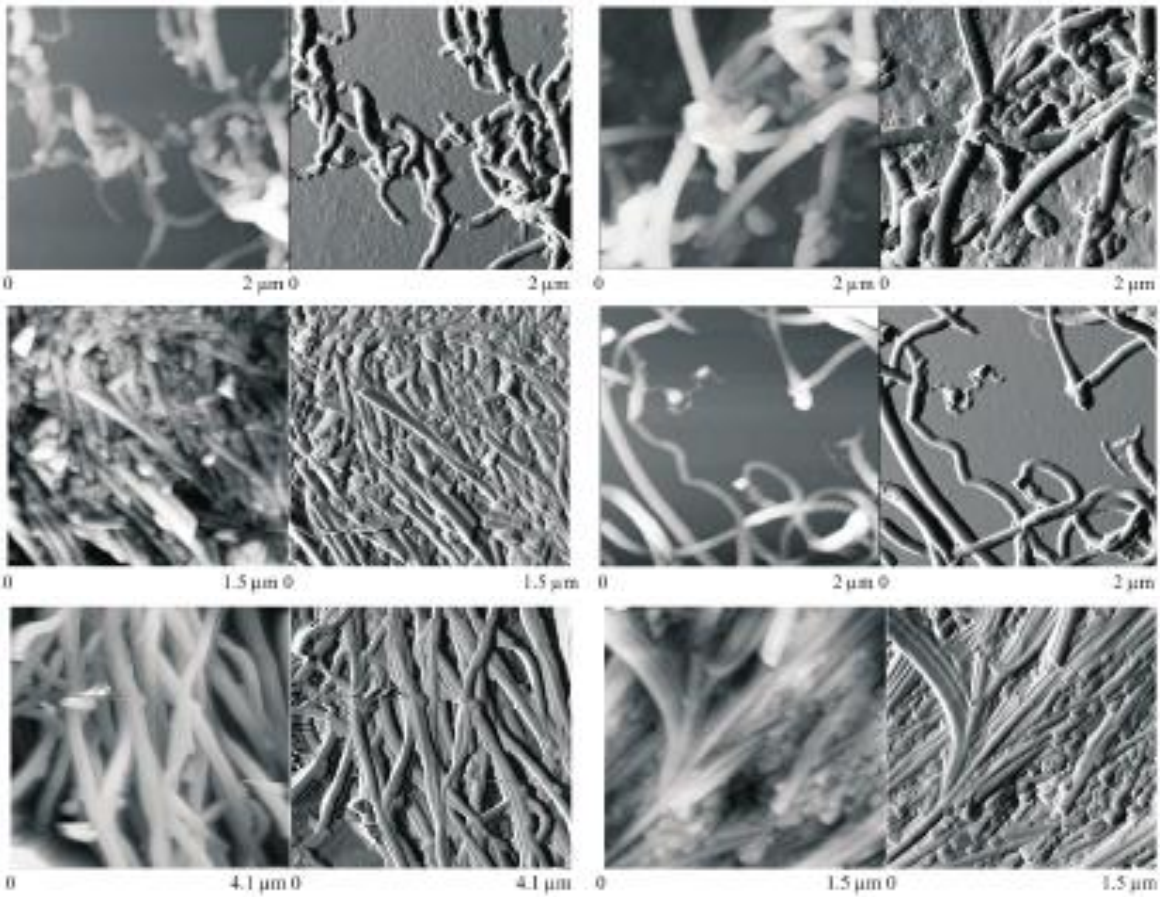


Рис. 2.39. АСМ снимок фрактальных наноструктур – углеродных нанотрубок (1F – 5F) [74]

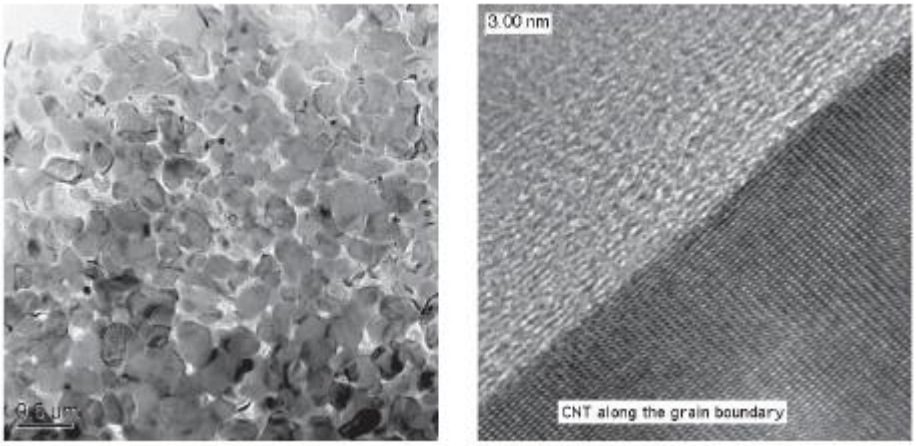


Рис. 2.40. ТЭМ изображение нанокомпозита преплетенной сетчатой структуры однослойных углеродных нанотрубок в матрице Al_2O_3 [71]

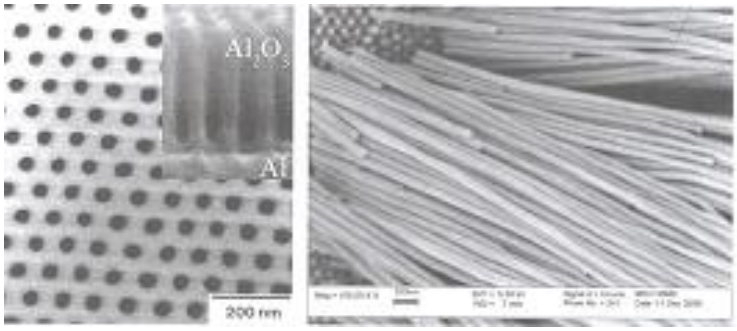


Рис. 2.41. Пленка пористого оксида алюминия и выращенные в его порах платиновые нити [100]

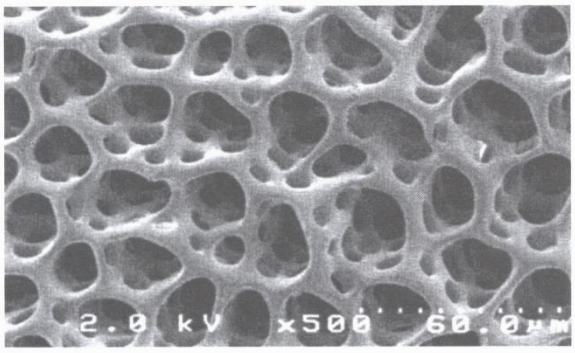


Рис. 2.42. Нанопористый материал для биорезорбируемых имплантантов [100]

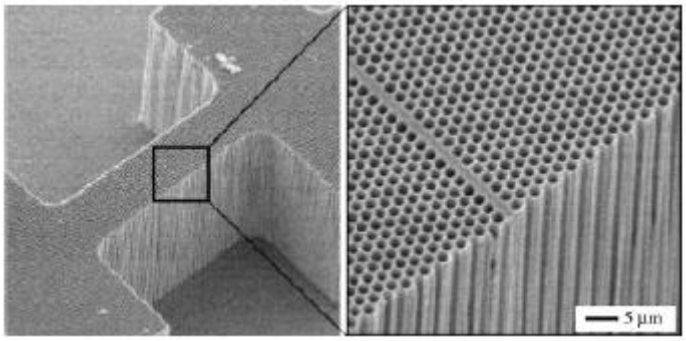


Рис. 2.43. Электронная микрофотография двумерной гексагональной пористой кремниевой структуры с размером пор 680 нм (фотонные кристаллы) [87]

Важное значение имеют **нанокомпозиционные гетероструктуры**, представляющие собой композиции из чередующихся нескольких слоев одного материала и нескольких слоев другого материала, например, металлов с диэлектриками или полупроводниками (рис. 2. 44, 2.45). В подобных гетероструктурах важная роль принадлежит переходному слою, т.е. границе раздела двух материалов. В электронике используются кремний, соединения $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$и твердые растворы на основе этих типов соединений. Наиболее часто используется арсенид галлия GaAs и твердые растворы – $Ga_{1-x}Al_xAs$. Использование твердых растворов позволяет создавать гетероструктуры с непрерывным изменением свойств.

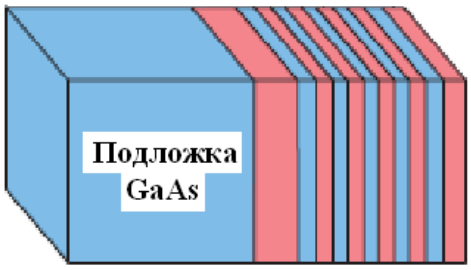


Рис. 2.44. Схема легированной алюминием гетероструктуры GaAs – $Ga_{1-x}Al_xAs$

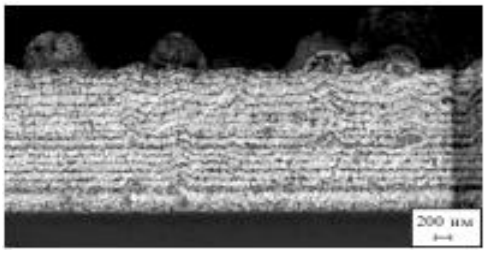


Рис. 2.45. Изображение в электронном микроскопе гетероструктуры – скола пленки, состоящей из чередующихся слоев Ag_3Si и AgI (всего 31 слой) [74]

Путем создания наноструктур можно изменять такие фундаментальные свойства материала как цвет, проводимость, температуру плавления, твердость, механическую и химическую стойкость. Свойства наноструктур зависят от упорядочения атомов на относительно большом масштабе. Поэтому в нанообласти скрыты огромные возможности по формированию широкого многообразия свойств материалов, состоящих из одних и тех же компонентов, но отличающихся размером и характером упорядочения структурных единиц.

Многообразие типов наноструктур и наноматериалов проиллюстрировано и в последующих главах пособия.

Литература

1. Вайскопф В. Физика в двадцатом столетии. – М.: Атомиздат, 1977. – 272 с.

2. Иваницкий Г.Р. XXI век: что такое жизнь с точки зрения физики // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180. №4. – С.337– 367.

3. Реутов В.П., Шехтер А.Н. Как в XX веке физики, химики и биологи отвечали на вопрос: что есть жизнь? // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180. №4. – С.393–413.

4. Физический энциклопедический словарь. М.: – Большая Российская энциклопедия, 1995. – 928 с.

5. Петрий О.А., Цирлина Г.А. Размерные эффекты в электрохимии // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4.– С. 330–344

6. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. – 2005. – Т.74, в. 6. – С. 539–569.

7. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований./ Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С. и Аливисотоса П. – М.: Мир. – 2002. – 292с.

8. Pitkethly M.J. Nanoparticles as buildind blocs // Materials Todey. – 2003. – december. P. 36 – 42.

9. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. – 2009. – Т.78. №9. – С.867–888.

10. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – 2-е изд., испр. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 416с.

11. РемпельА.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т.76 (5). – С.474–500.

12. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен.– М.: Наука, 2003. – 327с.

13. Поздняков В.А. Об обобщенных структурно-масштабных состояниях материалов с ультрадисперсной структурой // Кристаллография. – 2003. – Т.48, N4.– С. 753–754.

14. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, – 1987. – 214с.

15. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon// Nature. – 1991. – V.354, N 6348. – P.56–58.

16. Kolmakov A., Moskovits M. Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures// Annu. Rev. Mater. Res. – 2004. – V.34. – P. 151–180.

17. РыжонковД.И., ЛевинаВ.В., ДзидзигуриЭ.Л. Наноматериалы: учебноепособие. – М.: БИНОМ. Лабораториязнаний, – 2008. – 365 с.

18. Doudin B., Ansermet J.Ph. A new method to construct nanostructured materials of controlled morphology //Nanostruct. Mater. – 1995. – V.6. – P.521–524.

19.Shechtman D., Blech I., Glatias D., Cahn J. W. A metallic phase with long-ranged orientational order and no translational symmetry // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V.53. – P.1951–1953.

20. Sutton A.P. Irrational tilt grain boundaries as one-dimentional quasicrystals // Acta Metall. – 1988. – V. 36, N5. – P.1291–1299.

21. Gratias D., Thalal A. Hidden Symmetries in Grain Boundaries // Phil. Mag. Lett. – 1988. – V.57. – P. 63–68.

22. Teo B.K, Sum X.H. Classification and representation of low-dimensional nanomaterials: terms and symbols // J.Cluster Science. 2007. – V.18, N.2. – P. 346–357.

23. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure //Acta Mater. – 2000. – V.48. № 1. – P.1–29.

24. Konrad H., Weissmuller J., Hempelmann J., Birringer R., Karmonic C., Gleiter H. Kinetics of gallium films contained at grain boundaries // Phys. Rev. – 1998. – V.B58. – P.2142–2149.

25. Pokropivny V.V., Skorohod V.V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science //Materials Science and Engineering C. – 2007. – V.27. – P.990–993.

26. Inoue A. Preparation and novel properties of nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloys // Nanostruct. Mater. – 1995. – V.6, N. 1–4. – P.53–64.

27. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Машиностроение-1, – 2003. –112 с.

28. Губин С. П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Росс. Хим. Журнал. – 2000. – Т. 44 (6). – С.23 – 31.

29. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии: учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. М.: ИЦ Академия, – 2006. – 240с.

30. Воюцкий С.С. Коллоидная химия. М.: Изд-во Химия, 1975. – 512с.

31. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М.: Наука, – 1979. – 181с.

32. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, – 1985. – 399с.

33. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. Школа, 2006. – 443с.

34. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат. 1977. – 264 с.

35. Евдокимов Ю.М., Салянов В.И., Семёнов С.В., Скуридин С.Г. Жидкокристаллические дисперсии и наноконструкции ДНК. М.: Радиотехника. –2008.– 296 с.

36. Клаг У.С., Каммингс М.Р. Мир биологии и медицины. Основы генетики. М: Техносфера, – 2007. 896 с.

37. Третьяков Ю.Д. Дендриты, фракталы и материалы // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 11. С. 96–102.

38. Федер Е. Фракталы. М.: Мир. – 1991. – 254 с.

39. Вирусология: В 2 т. М.: Мир. 1989. Т.1. – 340 с.

40. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука. – 2006. 453 с.

41. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles // Chemical Review. – 2008. – Vol. 108, N. 3. – P. 846–910.

42. Templier C., Acbari Ali Reza, Pranevicius Liudvikas. Nanomaterials. Режимдоступа:http://www.google.com/search?hl=ru&q=Templier+C.+Nanomaterials+&btnG=%D0%9F%D0%BE%D0%B8%D1%81%D0%BA&lr=

43. Таланов В.М., Ерейская Г.П., Юзюк Ю.И. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. – М.: Издательство «Академия Естествознания», 2008.– 389 с.

44. Wayne D. Kaplan, Y. Kauffmann. Structural Ordener in Liquids Induced by Interfaces with Crystals // Ann. Rev. Mater. Res. – 2006. 36. –P.1–48.

45. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Юрьев Г.С., Иванов Ю.Ф. Сосуществование кубической и тетрагональной структур в наночастице иттрий-стабилизированного диоксида циркония // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37, № 9. – С. 1117–1119.

46. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е., Глушкова В.Б. Строение ультрадисперсных частиц-кентавров диоксида циркония // Физика и химия стекла. – 2001. – Т. 27, № 3. – С. 419–428.

47. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Мадисон А.Е., Ли Дж. Й. Исследование структуры наночастиц диоксида циркония методом электронной микроскопии высокого разрешения // Физика и химия стекла. – 2002. – Т. 28, № 5. – С. 459–464.

48. Alok Singh, Tsai A.P. On the cubic W phase and its relationship to the icosahedral phase in Mg-Zn-Y alloys // Scripta Mater. – 2003. – V. 49, N. 2. – P. 143–148.

49. Mitsuhashi T., Ichihara M., Tatsuke U. Characterization and stabilization of metastabile tetragonal ZrO_2 // J. Amer. Ceram. Soc. – 1974. – V.57, N.2. – P. 97–101.

50. Terrones M., Terrones G., Terrones H. Structure, chirality and formation of gigant icosahedral fullerenes and spherical graphitic onions //Structural Chemistry. – 2002. – V.13, n.3/4. – P.373-384.

51. Алфимов М.В., Гохберг Л.М., Фурсов К.С. Нанотехнологии: определения и классификация // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, №7–8. –С.8–15.

52. Булыгина Е.В., Макарчук В.В., Панфилов Ю.В., Оя Д.Р., Шахнов В.А. Наноразмерные структуры: Классификация, формирование и исследование: Учебное пособие для Вузов. – М: САЙНС–ПРЕСС, 2006.– 80с.

53. Демиховский В.Я. Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 80–86.

103. Tenne R. Fullerene-like materials and nanotubes from inorganic compounds with a layered (2D) structure // Colloid and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. –2002. – V. 208. – P. 83–92.

54. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям. Серия. Мир материалов и технологий. Т.1,2, 3. 2010 г.

55. Громов Д.Г., Дубков С.В., Гришина Я.С., Гальперин В.А. Исследование структуры и свойств углеродного массива наностолбиков. Пятая всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург – Хилово, 24– 30 сентября 2012 г.) Тезисы докладов. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012. – С. 200.

56. Толстой В.П., Гулина Л.Б. Нано и микротрубки As_2S_3, синтезируемые в условиях «мягкой» химии. Пятая всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург – Хилово, 24– 30 сентября 2012 г.) Тезисы докладов. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012. – С.113.

57. Thompson D`A.W. On growth and form.– Cambridge University Press. – 1963. – Режим доступа: http://elementy.ru/lib/431655?page_design=print

58. Андриевский Р.А. Металлические нано-и микростекла: новые подходы в структурном материаловедении // Успехи физических наук. – 2013. – Т.183. в. 3. – С.277–285.

59. Утехина А.Ю., Сергеев Г.Б. Органические наночастицы // Успехи химии. – 2011 г. – Т.80. в.3. – С.233–249.

60. Фахльман, Б. Химия новых материалов и нанотехнологии – М.: Изд. Интеллект, 2-3 квартал, –2008. –427 с.

61. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия. – 1987. – 214с.

62. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // Успехи химии. – 2013 г. – Т.82. в.1. – С.27–48.

63. Кушнир С.Е., Казин П.Е., Трусов Л.А., Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации микро- и наночастиц в феррожидкостях // Успехи химии. – 2012 г. – Т.80. в.6. – С.560–570.

64. Скороход В.В. Концепция иерархии структурных уровней и структурная инженерия неорганических материалов // Порошковая металлургия. – 2009. –№7/8. – С. 33–48.

65. Алдошин С.М., Зенчук А.И., Фельдман Э.Б., Юрищев М.А. На пути к созданию материалов для квантовых компьютеров // Успехи химии. – 2012 г. – Т.81. в.2. – С.91–104.

66. Арансон И.С. «Активные коллоиды» Успехи физических наук. – 2013. – Т.183. в. 1. – С.87–102.

67. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Моделирование коэффициентов переноса наножидкостей // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010, т.1. №.1. С. 156–177.

68. Андреева О.В.. Обыкновенная Е.И., Нанопористые матрицы НПС-7 и НПС-17 – возможности использования в оптическом эксперименте. Наносистемы: физика, химия, математика. 2010, т.1. №.1. С. 37–53.

69. Шик А.Я. Квантовые нити. // Сор.–1997. №5. – С.87–92.

70. Золотухин И.В. Нанокристаллические металлические материалы // Сор.–1998. №1. – С.103–106.

71. Guo-Dong Zan, Amiya K. Mukherjee. Processing and Characterization of nanoceramic Composites with Interesting structural and functional properties // Rev. Adv. Mater. Sci. –2005. – V.10. – p. 185–196.

72. Seong-Min Choi, Hideo Awaji. Nanocomposites–a new material design concept // Sci. and Techn. Adv. Mat.– 2005. –V. 6. – P.2–10.

73. Liebau F. Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: definitions of terms, formula notation, and systematic classification // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003.– V.58. – P.15–72.

74. Staszezuk P., Blachnio M., Kowalska E., Sternik D. Application of fractal geometry for studies of heterogeneity properties of nanomaterials // J.Tker. Anal. Cal. – 2006. –Vol.86.1. – P.51–56.

75. Заславский Г.М.,Сагдеев Р.З., Усиков Д.А., Черников А.А. Минимальный хаос, статистическая паутина и структуры с симметрией типа «квазикристалл» // УФН.– 1988. – Т.156. В.2. – С.193–251.

76. Геккель Э.Красота форм в природе. – СПб.: Издательство Вернера Регена. – 2007. – 144 с.

77. Gogotsi Yu. Nanomaterials Handbook. CRC Press (Taylor and Francis Group), 2006. 790 p.

78. GarnettW. Bryant, GlennS. Solomon. Optics of Quantum Dots and Wires. Artech House Publishers, – 2004.– P.547.

79. Sayari, Jaroniec M., Pinnavaia T.J. Nanoporous Materials II (Studies in Surface Science and Catalysis), Elsevier Science. –2000. –P. 916.

80. Романовский Б.В., Макшина Е.В. Нанокомпозиты как функциональные материалы // Соросовский образовательный журнал. – 2004. № 2. –С. 50-55.

81. Коновалов А.И. Супрамолекулярные системы – мост между живой и неживой материей // Известия академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 1. – С.1– 11.

82. Минкин В.И. Фотоконтролируемые молекулярные переключатели на основе бистабильных стереоциклических органических и координационных соединений // Успехи химии. – 2013 г. – Т.82. в.1. – С.3–26.

83. Tenne R. Inorganic nanotubes end fullerene-like nanoparticles // Nature Publishing Croup. –2006. –V.1, n.11. – P. 103–111.

84. Зимина Т. Оксидные «бакиболы» // Наука и жизнь. –2004. –№9. – С.34–37.

85. Таланов В.М. О структурном единстве живой и неживой природы // Изв. вузов. Сев. - Кавк. регион. Естеств. науки. – 1994. – N3. – С. 16 – 20.

86. Таланов В.М. В.И. Вернадский и проблема происхождения жизни // «Творческое наследие В.И. Вернадского и современность» («Вернадские чтения»): Доклады и сообщения 3-й междунар. науч. конф. 22-24 мая 2003 г. вг. Донецке. – Донецк: ДонНТУ. – 2003. – С. 84-87.

87. Busch K., von Freymann G., Linden S., Mingaleev S.F., Tkeshelashvili L., Wegener M. Periodic nanostructures for photonics // Physics Reports. – 2007. –V.444. – P. 101–202.

88. Векилов Ю.Х. Что такое квазикристаллы. Сор. –1997. №1. –С. 87–91.

89. Rao C.N.R., Deepak F.L., Gautan Gundiah, Govindaraj A. Inorganic nanowires // Progress in Solid State Chemistry/ – 2003. –V. 31. –P5–147.

90. Rossmann M.G., Johnson J.E. Icosahedral Rna Virus Structure // Annal. Rev. Biochem. –1959. 58: 533–573.

91. Tenne R. Fullerene-like materials and nanotubes from inorganic compounds with a layered (2D) structure // Colloid and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. –2002. – V. 208. – P. 83–92.

92. Seong-Min Choi, Hideo Awaji. Nanocomposites–a new material design concept // Sci. and Techn. Adv. Mat.– 2005. –V. 6. – P.2–10.

93. PokropvnyV.V., Skorokhod V.V. New dimensionality classifications of nanostructures // Physica E 40 – 2008.– P. 2521–2525.

94. Samoylovich M., Talis A. Steiner systems (t-(υ, k, λ) schemes, end speciel features of the nanostructures symmetry description // J. Eur. Cer. Sos. – 2007. V. 27. – P. 993–999.

95. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. – М.: МГУ: Наука, 2006.– 400с.

96. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d–металлов: синтез и моделирование // Успехи химии. – 2005. – Т.74, в.7. – С.651–682.

97. Svedberg T. Colloid Cemistry: Wisconsin Lectures. New York. Chemical Catalog Comp., 1924. – 265 p.

98. Сведберг. Т. Коллоидная химия. – М.: ГТИ, 1930. – 236с.

99. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела.– Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. – 520 с.

100. Нанотехнологии. Азбука для всех. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит. – 2008. – 368с.

101. Николенко Л.М., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки в солнечных элементах // Успехи химии. – 2013. –Т.82, № 5. – С.429–338.

Глава 3
РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Одной из основных особенностей наносостояния вещества является зависимость его физических и химических свойств от размеров частиц (effect of particle size). Многообразие структур в наномире и особенности их поведения характеризуются квантовым характером наносостояния и особыми статистическими законами, доминирующими в наноразмерном интервале [1, 2, 6, 7–14].

3.1. Особенности состояния наноструктур

Физика и химия твердого тела, статистическая физика исследуют вещество, используя так называемый термодинамический предел – объем системы V и число частиц N стремятся к бесконечности, а плотность $\mathbf{n = N/V}$ остается постоянной. Такой подход позволяет найти «объемные» характеристики системы. Система является макроскопической, если ее размер много больше некоторой **характерной корреляционной длины**, которая, как правило, имеет порядок $\mathbf{n^{1/3}}$ (хотя в некоторых случаях, например, в окрестности точки фазового перехода второго рода эта величина может стать большой).

В любом явлении переноса (электрический ток, теплопроводность, пластическая деформация и др.) носителям можно приписать некоторую эффективную длину свободного пробега R_c. При $R>>R_c$ рассеивание носителей происходит в объеме и слабо зависит от геометрии объекта. При $R<R_c$ ситуация существенно изменяется: перенос частиц начинает сильно зависеть от их размеров.

Рассмотрим, например, длину свободного пробега электронов в явлении электропроводности. Неупорядоченное тепловое движение электронов совершается со значительно большими средними скоростями $\mathbf{v_t}$, чем скорость направленного движения $\mathbf{v_d}$ под действием электрического поля E ($\mathbf{v_d}$ **–** скорость дрейфа электронов). В обычных образцах $\mathbf{v_d}$ определяется полем и средним временем свободного пробега τ:

$$v_d = a\tau; \quad qE = ma; \quad j = nqv_d = nq\tau\mu E/m = \sigma E,$$

где m – масса электрона, a – ускорение электрона между соударениями, j – плотность электрического тока, μ – подвижность электронов, q – заряд электрона. Таким образом, в формуле закона Ома подвижность μ и электропроводность σ не зависят от размеров образца и величины поля E. А если размеры образца d малы по сравнению с длиной свободного пробега l, то $d<l = v\tau$.

В этом случае маловероятны соударения электронов. Они будут ускоряться полем и за время пролета наберут скорость $v_d = (2qEd/m)^{1/2}$. Тогда $j = nq(2qEd/m)^{1/2}$. Получается, что плотность тока, а также подвижность носителей и, следовательно, электропроводность зависят от линейных размеров вещества и параметров поля. Таким образом, при уменьшении размеров тел до значений, сопоставимых с длиной свободного пробега носителей заряда и меньших ее, свойства материала становятся зависимыми от размеров.

Длина свободного пробега носителей, конечно, не является единственной физической величиной с размерностью длины. К таким величинам относится длина экранирования, диффузионная длина и др. (табл. 3.1). Если эти длины R находятся в наноинтервале ($R_c < 100$ нм), то тогда можно ожидать проявление размерных эффектов.

Подавляющее большинство физических явлений в наномире связано с волновой природой частиц, поведение которых подчиняется **законам квантовой механики** [12–14, 59, 68–73]. Когда по одной или нескольким координатам пространства размеры становятся порядка или даже меньше длины волны де Бройля носителей заряда, то, например, полупроводниковая структура становится резонатором, а спектр носителей заряда – дискретным.

Поэтому наноматериал можно определить и по физической характеристике, т.е. как **материал, размер структурных составляющих которого соизмерим с характерным корреляционным масштабом некоторого физического (химического) процесса и/или при котором происходит смена механизма данного процесса** (табл. 2.2, 2.3 и 3.1). Важным является то, что в наноинтервале происходят электрон-электронные, электрон-фононные, фонон-фононные, магнон-магнонные и другие взаимодействия, ответственные за свойства наноматериалов. В наноинтервале находятся и многие характерные длины, связанные с химическими (глава 5), биохимическими и биологическими процессами [1–28, 38–44, 47–54, 64, 68–90].

Таблица 3.1

Характерные расстояния для нанообъектов, явлений и свойств

Область свойств	Явления, свойства	Расстояние, нм	Литература
Электронные взаимодействия	Туннелирование, эффект Джозефсона	~ 1	14
	Электронные волны	10–100	14
	Длина волы де Бройля электрона, $\lambda_{дБ}$	0,1–1	14
	Длина свободного пробега электрона		
	– в металлах при ~ 1 К	~ 10^8	14
	– в обычных металлах при 298 К	~ 10 – 100	14
	– в сверхчистых металлах при 298 К	~ 10^5	14
	Размер экситона в полупроводниках	~ 0,7–100	28, 55
	Размеры плазмонов в металлах	~ 1–20	55
	Глубина проникновенияэлектромагнитного поля в металлы		
	(толщина скин-слоя)	~ 0,6–10^6	14
Сверхпроводимость	Когерентная длина куперовских пар	0,1 – 100	12, 14
	Глубина мейснеровского проницания	10 – 1000	14,
Магнетизм	Магнитные домены в макротелах	10^4–10^5	14
	однодоменные наночастицы (ОДН)	2–1000	30, 34
	«Поверхностный слой» ОДН	0,7 – 2	30, 34
	Доменные стенки:		
	в ферромагнетиках	10 – 100	14
	в сегнетоэлектриках	1 – 100	28, 34
Оптика	Длины волн:		
	рентгеновского излучения	0,1 –1	14
	ультрафиолетового диапазона	10–400	14
	оптического диапазона	400–760	14
	инфракрасного диапазона	760–2·10^6	14
Механика	Длина волн упругих колебаний	10^4 – 10^{14}	14
	Взаимодействие дислокаций	1 – 1000	28, 89
	Толщина границ зерен	0,1 – 10	10, 28
	Нуклеация/рост дефектов	0,1 – 10	10
	Поверхностные складки	1 – 10	10
Химия	Длины химических связей	0,1 – 2,3	
	Межфазные границы	1 – 10	(табл.5.1)
	Активные центры на поверхности	0,2 – 10	
	Фотосинтетические реакционные центры	5 – 10	
Электрохимия	Размеры наноэлектродов	~100	33
	Двойной электрический слой	1 – 1000	33
	Диффузионные слои	10^3 – 10^5	33
	Хемосорбционные слои	0,1 – 2	33
	Акт переноса заряда	0,1 – 1	33
	Мембраны	10^2 – 10^7	33
Супрамолекулярная химия	Супрамолекулы, клатраты, газовые гидраты и др.	1–100 1000	53
Биология	Диаметр молекулы ДНК	~ 2	43, 74
	Длина молекулы ДНК в растянутом состоянии на 1000 пар нуклеотидов	~ 340	43, 74,75
	Молекулы белков, ферритин:		
	– неорганическое ядро FeOOH	~ 7	
	– толщина белковой оболочки	~ 6	
	Молекулярное распознавание	1 – 10	

Особенности состояния наноструктур предопределяют характер изменения их физико-химических свойств: электронных, магнитных, оптических, механических и др., а также таких характеристик вещества как плотность, температуры фазовых переходов и др. Перечислим эти особенности наносостояния вещества.

3.1.1. Неравновесность наносостояния

Наносистемы далеки от состояния равновесия вследствие развитой поверхности раздела и их состояние непрерывно изменяется. Нанообъекты образуются двумя путями: конденсационным и диспергационным. В первом случае исходные тела испаряют или растворяют, после чего образующиеся пары конденсируют, а из раствора осаждают (из атомов, ионов или молекул) нанодисперсное вещество. Во втором случае к исходным телам подводят механическую энергию в количестве, достаточном для их разрушения до размеров наночастиц. Реализация обоих способов требует интенсивного притока энергии в исходную систему. Поэтому с возникновением наночастиц система удаляется от состояния равновесия. Как только приток энергии прекращается, система неизбежно эволюционирует к состоянию равновесия.

Что происходит при уменьшении размера тела? Если тело представить в форме шара, то отношение площади поверхности к его объему обратно пропорционально диаметру шара. Доля атомов α, находящихся в приповерхностном слое ($\approx$ 1 нм) растет с уменьшением размера R частицы вещества (рис. 3.1), так как $\alpha \sim S/V \sim R^2/R^3 \sim 1/R$ (здесь S – поверхность частицы, а V – ее объем). В общем случае, независимо от формы тела, по мере уменьшения его размеров растет отношение площади поверхности к объему. При этом приповерхностная область (пусть малых, но конечных толщины и объема V_S) может иметь количественно иные свойства S_s, чем свойства S_v внутреннего объема V_v.

Усредненные по всему объему тела свойства $\overline{S}$ (в предположении возможности их суммирования)

$$\overline{S} = 1/V_0 \int_0^{V0} S dV = 1/V_0 \left(\int_0^{Vs} S_s dV + \int_0^{Vv} S_v dV \right)$$

не являются удельными и, строго говоря, зависят от размеров тела, причем тем сильнее, чем большую долю общего объема $V_o = V_s + V_v$ занимает V_s, и чем сильнее отличаются приповерхностные и объемные свойства.

В общем случае, независимо от формы тела, **по мере уменьшения его размеров растет отношение площади поверхности к объему** (рис. 3.1).

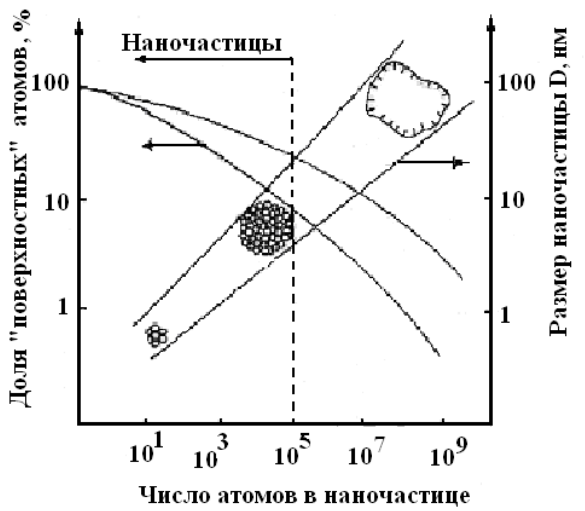


Рис. 3.1. Доля поверхностных атомов и размер в зависимости от числа атомов, образующих наночастицу [6].

Так **при диаметре наночастиц около 10 нм на поверхности оказывается около 50% всех атомов.** По-видимому, в этом случае понятия поверхности и объема уже носят условный характер.

При этом приповерхностная область вещества (пусть малых, но конечных толщины и объема) имеет количественно иные свойства, чем внутри объема. Положения атомов вблизи поверхности отличны геометрически и физически от положений в объеме кристалла. В результате на поверхности происходит атомная реконструкция и возникает другой порядок расположения атомов. **Состав приповерхностного слоя не соответствует стехиометрическому составу химического соединения**. Глубина модуляции структуры простирается на 1–2 и даже несколько моноатомных слоев. Для атомов, находящихся на краях моноатомных террас, уступов и впадин, возникают особые условия. Взаимодействия электронов со свободной поверхностью порождает специфические энергетические приповерхностные состояния (уровни Тамма).

Кроме того, **поверхность служит стоком** (почти бесконечной емкости) для большинства **дефектов** кристаллической структуры благодаря действию сил изображения (силы изображения получили свое название по методу расчета электрических полей, который заключается в мысленном помещении симметрично за границей раздела точно такого же объекта, но противоположно заряженного). Силы изображения убывают по мере удаления от поверхности. Если размер частицы мал, они могут «высосать» из объема на поверхность большинство дефектов.

3.1.2. Состояние вещества на границе раздела фаз

Понятия «фаза», «фазовое состояние», «граница раздела фаз» и другие классические понятия термодинамики в случае наноструктур весьма проблематичны. Следует отметить, что, по мнению некоторых авторов, вообще представление о фазовом состоянии вещества и фазовых переходах для достаточно малых частиц теряют физический смысл. Для очень малых и изолированных систем огромную роль начинают играть флуктуации (отклонения от среднестатистического состояния системы). И поскольку в таких системах начинают «квантоваться» тепловые шумы, становится некорректным определение понятия и «температура» [3]. Поэтому все указанные понятия мы используем с известной долей условности, так как в этих областях нанохимии и нанофизики нет пока еще устоявшихся представлений, концепций и понятийного аппарата.

Свойства вещества, находящегося на межфазной поверхности толщиной в несколько атомных и молекулярных диаметров, отличаются от свойств вещества внутри объема фазы. Это положение можно считать следствием принципа Эренфеста о различиях физических законов для трехмерных (объемных) и двумерных (плоских) объектов.

Для каждого твердого вещества характерен свой тип кристаллической решетки, для которой координационные числа и расстояния между атомами (или ионами) соответствуют минимальной энергии межатомных взаимодействий. Координационное число атома на поверхности кристалла меньше, чем в объеме. Кроме того, атом на поверхности взаимодействует не только с атомами «своей» фазы, но и с атомами граничащей фазы (жидкости или газа).

Нескомпенсированные связи с ближайшими соседями делают уровень энергии каждого атома на поверхности более высоким, чем внутри фазы. В соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна поверхностный слой должен перестроиться таким образом, чтобы уменьшить произошедшие отклонения от равновесного состояния. Такая перестройка может протекать по различным механизмам.

Для ионных нанокристаллов характерен релаксационный механизм перестройки поверхностного слоя. Поверхностный монослой, сохраняя структуру исходного кристалла, стремится переместиться вглубь перпендикулярно поверхности кристалла. В результате вблизи поверхности происходит сжатие вещества и уменьшение расстояния между соседними атомными плоскостями. Релаксационный механизм наблюдают экспериментально

методом дифракции электронов. Такой сжатый слой составляет один – два атомных размера. На большей глубине кристаллическая решетка остается такой же, как и во всем внутреннем объеме.

Для металлов и ковалентных кристаллов более характерна перестройка кристаллической решетки поверхностного слоя. При этом происходит изменение взаимного расположения атомов и образования решетки с другой симметрией. Изменение строения твердого тела наблюдается в очень тонкой зоне – не более нескольких слоев.

Поверхность металлов перестраивается, как правило, незначительно. Перестройка структуры сопровождается образованием наноразмерных дефектов кристаллической структуры – ступеней, уступов, вакансий.

Структура поверхностного слоя **жидкости** также отличается от ее объемной структуры. Несимметричные молекулы жидкости на границе раздела фаз жидкость – газ принимают обычно одинаковую ориентацию, например, алканы, начиная с гексана, располагаются перпендикулярно поверхности жидкости. При такой упорядоченной ориентации достигается максимальная упаковка молекул в поверхностном монослое. В поверхностном слое многих жидкостей (ртуть, галлий, алканы) методами высокого разрешения обнаружена упорядоченная двумерная структура.

На границе раздела фаз жидкость-газ непрерывно происходит несколько физико-химических процессов [3, 51,56]. Прежде всего, это испарение. Для воды при комнатной температуре скорость испарения составляет около 0,02 моль/(см^2·с). При этом среднестатистическое время пребывания одной молекулы воды на поверхности с воздухом составляет ~ 10^{-7}с. С такой же скоростью происходит конденсация водяных паров, благодаря чему поверхностный слой воды остается в равновесии с газовой фазой. Поверхностный слой жидкости участвует в массообмене не только с граничащей фазой, но и с внутренним объемом этой жидкости. Другая важная особенность поверхностей жидкостей заключается в том, что в атомном масштабе они не остаются абсолютно гладкими. На поверхности жидкости происходят периодические колебания, которые называют **капиллярными волнами**.

Характерным свойством поверхности жидкости является **миграция молекул** растворенного вещества к поверхности жидкости и, наоборот, от нее. В мыльном растворе наблюдается бóльшая концентрация мыла на поверхности, чем в толще раствора; в соляно́м растворе происходит обратное явление. Как правило, сильно гидратируемые ионные частицы мигрируют от поверхности в глубину раствора, а слабо гидратируемые растворенные вещества мигрируют по направлению к поверхности. Растворенные вещества второго типа понижают поверхностное натяжение растворителя, их называют **поверхностно–активными веществами (ПАВ).** В водных растворах ПАВ являются преимущественно полярные органические соединения (спирты, кислоты, амины, фенолы).

На границе раздела фаз самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения поверхностной энергии [51, 56]. Во всех системах произведение (σS) поверхностной энергии σ на площадь поверхности S стремится к минимальному значению, возможному для данной системы.

Если σ остается постоянной величиной, то самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения суммарной поверхности S, приводящие к укрупнению частиц. Поэтому происходит слияние мелких капель (в туманах, дождевых облаках и эмульсиях), агрегация высокодисперсных частиц. Все это приводит к разрушению дисперсных систем: туманы и дождевые облака проливаются дождем, эмульсии расслаиваются, коллоидные системы коагулируют.

К числу наиболее распространенных и важных поверхностных явлений относится адсорбция. Вследствие электрической природы любой поверхности и наличия поверхностной энергии происходит притяжение, сорбция («sorbeo» – поглощаю, втягиваю) инородных частиц (атомов, молекул или ионов) на границе раздела фаз.

Адсорбция– процесс самопроизвольного концентрирования вещества на границе раздела фаз. Твердую фазу называют адсорбентом, а адсорбирующееся вещество называют **адсорбатом.** Вещество, способное к адсорбции, называют **адсорбтивом.** Если инородные частицы поглощаются в объеме конденсированной фазы, то явление называют **абсорбцией**, а такую конденсированную фазу называют **абсорбентом.**

Хемосорбцией называют процесс химического взаимодействия конденсированной фазы с адсорбирующимися частицами. Хемосорбированные частицы, как правило, более прочно связаны с адсорбентом ($E_{хс} \approx$ 50 – 400 кДж/моль), чем частицы, адсорбированные посредством сил межмолекулярного взаимодействия (физическая адсорбция, $E_{ад} \approx$ 5 – 40 кДж/моль).

Так как адсорбция – поверхностное явление, она имеет огромное значение для наносистем, обладающих большой поверхностью. Адсорбция некоторых веществ является самым эффективным и гибким регулятором поверхностных свойств, в первую очередь – поверхностного натяжения. Поверхностная активность – это не индивидуальное свойство какого-либо вещества, а его свойство в определенной гетерогенной системе. Поверхностное натяжение воды в присутствии ПАВ уменьшается. В гомологических рядах органических ПАВ поверхностная активность растет в геометрической прогрессии по мере увеличения числа атомов углерода (правило Дюкло–Траубе). Поверхностно инактивные вещества (например, сульфат натрия) повышают поверхностное натяжение.

Большую роль в нанодисперсных системах играет строение адсорбционных слоев ПАВ. На поверхностях твердых тел часто происходит **не монослойная**, а **полислойная** адсорбция. Толщина адсорбционных слоев больше размера молекул ПАВ. На границе жидкость–газ энергетически самое выгодное расположение соответствует нахождению полярной группы молекулы (гидроксильной, карбоксильной и т.д.) в поверхностном слое. Такое расположение молекул ПАВ следует из общего принципа организации адсорбционных слоев – **правила уравнивания полярности: адсорбция ПАВ происходит таким образом, чтобы уменьшалось поверхностное натяжение раствора, и уменьшалась разность полярностей граничащих фаз** [1, 2, 21]. Ориентация молекул ПАВ на поверхности жидкости (воды) зависит от концентрации раствора ПАВ.

Еще одно важное свойство адсорбционных слоев заключается в том, что они представляют самоорганизующуюся структуру, поскольку при достижении предельной адсорбции все молекулы ПАВ имеют одинаковую ориентацию – они располагаются параллельно друг другу и перпендикулярно поверхности раздела фаз. Такие структуры способны к эволюции и рассматриваются поэтому как предшественники простейших живых организмов.

Характерной особенностью наночастиц в водных растворах является наличие на их поверхности заряда, обусловленного избирательной адсорбцией ионов из раствора.

3.1.3. Квантовая природа наносостояния

Область наноразмеров – это область расстояний, на которые распространяются законы квантовой механики, описывающей поведение элементарных частиц. Следует отметить, что квантовая механика использует не привычные образные понятия и терминологию [11–14, 68, 76, 84, 96]. С позиций квантовой механики поведение элементарных частиц (электронов, протонов, нейтронов и др.), а также квазичастиц, имеет двойственную природу – квантово-волновую. Так, например, электрон имеет массу покоя не равную нулю (свойство частиц), а поток электронов проявляет волновые свойства – дифракцию и интерференцию. Напомним, что дифракция – это огибание, отклонение от линейного распространения волн, а интерференция – наложение в пространстве двух или нескольких волн. Квантово-волновой дуализм элементарных частиц в наноразмерных твердотельных структурах характеризуется эффектами, связанными с дифракцией и интерференцией, квантовым ограничением, туннелированием, эффектами Холла, Мейснера и др.

Квантовые размерные эффекты (КРЭ) – изменение термодинамических и кинетических свойств нанообъекта в случае, когда хотя бы один из его геометрических размеров

становился соизмеримым с длиной волны де Бройля $\lambda_Б$ электронов. КРЭ обусловлены квантованием движения электронов в направлении, в котором размер нанообъекта сравним с $\lambda_Б$ (размерное квантование). Волновые свойства электрона предполагают беспрепятственное движение в любом направлении твердого тела. Волновая функция электрона на поверхности нанопленки или наночастицы должна обращаться в ноль, значит, на частице или пленке должно укладываться целое число полуволн де Бройля. На рис. 3.2 проиллюстрирована подобная ситуация на примере квантового шнура, у которого ограничены наноразмеры в направлениях ***a*** и **b**. Разрешенные значения волнового вектора для одного направления задаются соотношением:

$$2\pi/\lambda_Б = n\pi/\boldsymbol{a} \quad \text{или} \quad 2\pi/\lambda_Б = n\pi/\mathbf{b},$$

где n = 1, 2, 3, и т.д. Это значит, что для электрона волновые функции могут иметь только определенные значения энергии, т.е. имеет место дополнительное квантование энергетических уровней. Это явление называют **квантовым ограничением.**

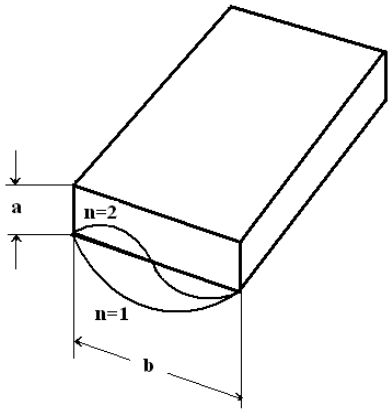


Рис. 3.2. Квантово ограниченная в двух направлениях наноструктура

Размерное квантование приводит к радикальной перестройке плотности электронных состояний. Если в массивном кристалле плотность электронных состояний имеет монотонный характер, то в нанокристаллах является ступенчатой функцией энергии. При постоянной величине энергии плотность электронных состояний, как функция размера наночастицы, испытывает скачки.

Явления, обусловленные квантовым размерным эффектом. Электронные свойства металлов, полуметаллов и вырожденных полупроводников определяются электронами с энергией, близкой к энергии Ферми E_F, поэтому термодинамические и кинетические характеристики этих веществ зависят от плотности состояний на уровне Ферми $g(E_F)$.

Поверхность и энергия Ферми – важнейшая характеристика металлов. Поверхность Ферми – это равноэнергетическая поверхность металла, занятая электронами; она отделяет занятые состояния электронов от всех свободных. Скачкообразное изменение E_F при изменении размеров наночастиц должно приводить к осциллирующей зависимости **удельного электросопротивления, константы Холла и магнетосопротивления,** а также к **особенностям туннельных характеристик** пленок, что обнаружено в металлах Pb, Mg, Au, Ag.

Эффект Холла [12–14]: в твердом проводнике с током плотностью ***j,*** помещенном в магнитное поле ***H***, возникает электрическое поле в направлении перпендикулярном направлению тока j и магнитного поля ***H.*** Напряженность электрического поля Холла равна

$$E_н = RHj\sin\alpha,$$

где α – угол между векторами H и ***j*** ($\alpha < 180^o$); если $\alpha = 90^o$, то поле Холла максимально

$$E_н = RHj.$$

R – постоянная Холла, её знак совпадает со знаком заряда носителей тока. У металлов с большой концентрацией электронов $n \sim 10^{22}$см$^{-3}$ $R \sim 10^{-3}$см^3/Кл, а у полупроводников

$R \sim 10^5 см^3/Кл$. Постоянную Холла выражают также через подвижность носителей тока μ и электропроводность σ

$$R = \mu/\sigma.$$

Эффект Холла – один из наиболее эффективных методов изучения энергетического спектра носителей заряда (электронов, плазмонов, дырок, солитонов и др.). В ферромагнетиках проявляется особый ферромагнитный эффект Холла, в наногетероструктурах – квантовый эффект Холла.

Квантовый эффект Холла – при низких температурах (Т~ 1 К) в сильных магнитных полях (В > 1 Тл) наблюдается квантование холловского сопротивления (или проводимости) вырожденного двумерного электронного газа в кремниевых гетероструктурах. Экспериментально наблюдается ступенчатая зависимость (образование «плато») холловского сопротивления от индукции магнитного поля. Для наблюдения эффекта наногетероструктуру со сформированным двумерным электронным газом помещают в однородное магнитное поле, перпендикулярное плоскости электронного газа. При пропускании тока через образец, измеряют ток и возникающее напряжение вдоль и поперек образца.

Следует отметить, когда на зависимости холловского сопротивления наблюдается плато, то продольное электрическое сопротивление становится равным нулю, при низких температурах ток в образце течёт без рассеяния.

Обнаружен **дробный квантовых эффект Холла** [12, 13] – в существенно более высоких магнитных полях группы электронов «объединяются» в новую «частицу», заряд которой меньше заряда электрона. Электрон «захватывает» квант магнитного потока, изменяется его природа, он становится «составной частицей» – частицей с дробным зарядом. Электроны, захватившие четное число квантов потока, становятся фермионами, а нечетное число квантов потока – бозонами (бозоны – частицы с нулевым или целочисленным спином, а фермионы – частицы с получисленным спином).

Туннелирование электронов сквозь потенциальный барьер является прямым доказательством существования уровней размерного квантования. Макрочастицы, обладающие энергией Е, встречая на своем пути преграду, требующую для преодоления большей энергии U, должны отразиться от этой преграды (рис. 3.3.а). Микрочастицы, проявляющие волновые свойства, проходят сквозь подобную преграду, просачиваются – туннелируют (рис. 3.3.б). Вероятность туннелирования вычисляется с помощью уравнения Шредингера.

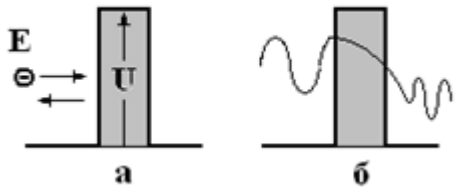


Рис. 3.3. Схематическое представление взаимодействия макро- и микрочастиц с энергетической преградой. Макрочастица отражается от стенки барьера (а), а микрочастица туннелирует сквозь энергетический барьер (б)

Так электрон, движущийся с энергией Е, меньшей энергетического барьера U, вследствие квантово волновой природы способен проникать сквозь барьер. Вероятность туннелирования электронов определяется параметрами, характеризующими барьер, а также плотностью начальных и конечных состояний. Вероятность туннелирования тем больше, чем 1) меньше масса движущейся частицы, 2) уже потенциальный барьер и 3) меньше разница между энергией движущейся микрочастицы и высотой барьера.

Одним из проявлений туннельного эффекта является эффект Джозефсона – протекание сверхпроводящего тока через тонкий слой диэлектрика, разделяющий два сверхпроводника [14].

3.2. Возникновение качественно новых свойств при переходе от микро- к наносостоянию вещества. Размерные эффекты

Появление новых свойств и состояний наноматериалов, а также значительное изменениеизвестныхсвойств и состояний при последовательном уменьшении размеров структурных элементов вещества называют **размерным эффектом.** Свойства вещества в наносостоянии характеризуются различными типами зависимостей от размера: **осциллирующий** (рис. 3.4 –2), с **насыщением** (рис. 3.4 – 1,3,5), **экстремальный** (рис. 3.4 – 4).

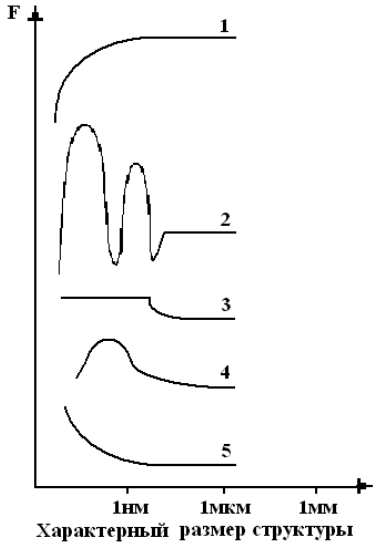


Рис. 3.4. Особенности изменения физических и химических свойств F вещества в зависимости от характерных размеров его структуры: 2 – осцилляционный характер, 1, 3, 5 – изменение свойств с насыщением; 4 – экстремальный характер изменения свойств

3.2.1. Плотность

Важнейшей характеристикой и диагностическим параметром любого вещества в природе является его плотность.

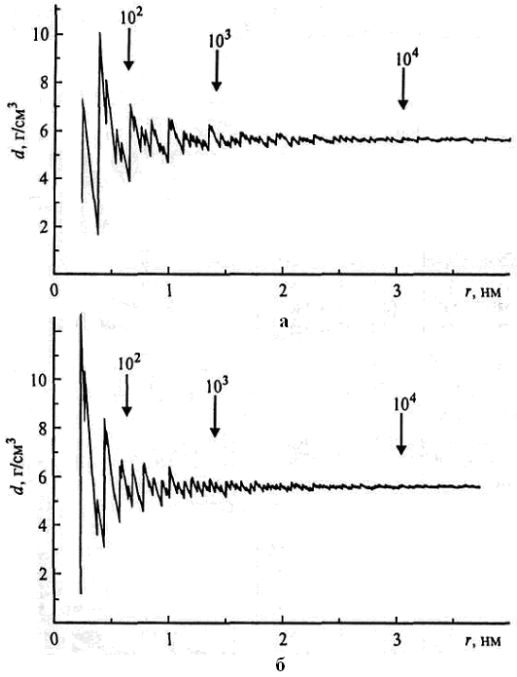


Рис. 3.5. Расчетные зависимости плотности наночастиц с–ZrO_2 от их размера. Стрелками показаны размеры, при которых частицы содержат 10^2, 10^3, 10^4 атомов; *а* – атом Zr в центре частицы, *б* – атом O в центре частицы [50]

Известно, что границы зёрен кристаллов содержат вакансионные дефекты и кластеры вакансий, поверхностные дефекты в виде ступеней роста, и др., поэтому плотность вещества на границах зёрен заметно меньше плотности совершенных бездефектных кристаллов. Поскольку величина поверхности отдельных нанообъектов очень велика, то и плотность нанокристаллических материалов значительно меньше, чем у таких же по составу монолитных образцов.

Плотность отдельных кластеров и малых наночастиц имеет осцилляционную размерную зависимость.На рис. 3.5 в качестве примера представлена зависимость плотности частиц c–ZrO_2 от их размеров [50]. Как следует из анализа рисунка, зависимость имеет осциллирующий характер, но при увеличении среднего радиуса наночастиц более 2–2,5 нм осцилляции сглаживаются и не превышают погрешности эксперимента.

Этот факт отражает дискретный характер влияния добавления атомов, увеличения размеров наночастиц на их плотность.

3.2.2. Новые фазовые состояния

Обнаружено, что в наноразмерном состоянии вещества **образуются новые фазы**, не характерные для макросостояния [3, 4, 8–11,17, 31, 57, 81, 89].

Так физические характеристики кластеров металлов существенно зависят от вида и числа входящих в них атомов или молекул. С уменьшением размеров кластеры металлов теряют металлические свойства, т.е. характер химической связи в кластере зависит от его размера. Так, например, кластеры Au, состоящие менее чем из 100 атомов, не обладают металлическими свойствами. Металлические свойства в кластерах проявляются, начиная со 150–500 атомов. В кластерах Na металлические свойства проявляются тогда, когда число атомов больше 10–300. У кластеров Fe, состоящих из 13 атомов, проявляются неметаллические свойства, а из 35 атомов – металлические.

Увеличение числа атомов в кластерах приводит к росту энергии упругой деформации, пропорциональной объему. По мере увеличения кластера величина упругой деформации становится равной величине поверхностной энергии, а затем и превышает её. Есть некоторый критический размер кластеров (порядка 10 нм), выше которого происходят фазовые превращения икосаэдрических структур в кубические или гексагональные.

Особенности фазового перехода твердое тело – жидкость. Фазовый переход – это коллективное явление, в котором принимает участие много атомов. Численными компъютерными методами расчета показано: 1) сосуществование двух фаз в определенной области температур в окрестности температуры термодинамического равновесия; 2) фазовый переход твердое тело – жидкость в кластерах представляется как конфигурационное возбуждение; 3) возможна отрицательная теплоемкость кластера вблизи точки плавления (хотя это не соответствует термодинамическому равновесию).

Сосуществование фаз означает, что определенную часть времени кластер находится в твердом состоянии, а другую часть времени – в жидком. Кластер с конечным числом атомов N в тепловом равновесии имеет четко выделенную область, ограниченную снизу температурой перехода в твердое состояние, а сверху – температурой перехода в жидкое состояние. Внутри этой области сосуществования двух фаз имеется температура, для которой свободные энергии твердого и жидкого состояний равны между собой. Эту температуру – температуру термодинамического равновесия – называют температурой плавления кластера. Сосуществование двух фаз следует понимать в динамическом смысле: термодинамические величины, такие, как, например, кинетическая энергия и энтропия, усредняются по короткому периоду времени. Динамическое сосуществование двух фаз в кластерах является аналогом флуктуаций между двумя геометрическими структурами (изомерами) молекулы, которые должны иметь свои собственные характеристические температуры в микроканоническом ансамбле.

3.2.3. Особенности релаксации поверхности

Диффузионные процессы в наноматериалах протекают в большей мере **по поверхностному механизму**, меняется их кинетика, скорость диффузии возрастает на несколько порядков [3, 28, 44, 54, 81, 89]. Они играют первостепенную роль в процессах релаксации и рекристаллизации, способствуя снижению дисперсности структурных элементов.

Релаксация (relaxation – ослабление, уменьшение, процесс установления термодинамического равновесия в макроскопической системе) поверхности кристаллических частиц – это изменение расстояния между атомными плоскостями вблизи поверхности по сравнению с объемными значениями. Релаксация захватывает лишь несколько приповерхностных слоев. Она вызывает поправки к объему и термодинамическим величинам частицы порядка 1/L, где L – размер частицы. В наночастицах поверхностная релаксация максимальна в поверхностном слое и уменьшается от поверхности к центру.

В модели кристалла с упругим взаимодействием между ближайшими атомными слоями поверхностная релаксация отсутствует и появляется только при учете взаимодействия между вторыми по дальности соседними слоями. Релаксация ***a*** спадает вглубь объема кристалла экспоненциально

$$\boldsymbol{a}q = \ln|b|,$$

где ***a*** **–** расстояние между плоскостями вдали от поверхности, b – величина, связанная со вторыми производными потенциала взаимодействия между слоями. При определенных значениях b с уменьшением размера частицы возможно осциллирующее изменение релаксации. В металлах возможна осциллирующая релаксация, спадающая вглубь объема по степенному закону [19]. Физически такая релаксация связана с фриделевскими осцилляциями плотности вырожденного электронного газа, вызываемыми поверхностью (осцилляции Фриделя вызываются любыми дефектами, снимающими трансляционную инвариантность кристалла, в том числе и двумерными, как поверхность). Через электрон-фононное взаимодействие фриделевские осцилляции передаются кристаллической решетке, приводя к изменению расстояний между атомными слоями. Такая «фриделевская релаксация», накладываясь на обычную экспоненциальную, делает картину релаксации поверхности в металлических частицах весьма сложной. В частности, фриделевские осцилляции существенно зависят от граничных условий, влияют на электронную волновую функцию на поверхности, а их изменение, например, в результате адсорбции на поверхности, ведет к изменению фазы осцилляции.

3.2.4. Самопроизвольная деформация кристаллической решетки

Еще одна особенность нанообъектов по сравнению с макротелами состоит в том, что в зависимости от их свойств и размеров релаксация (установления термодинамического равновесия) может приводить как к уменьшению, так и к увеличению объема [20, 21, 28]. Результаты экспериментальных исследований достаточно противоречивы. Во многих случаях с уменьшением размера частицы наблюдается сжатие кристаллической решетки (рис. 3.6 – 3.8). Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решетки наночастиц по сравнению с массивными веществами является нескомпенсированность межатомных связей на поверхности по сравнению с внутренними атомами. В некоторых случаях наблюдается растяжение кристаллической решетки (рис. 3.6).

Наблюдаемое изменение параметров кристаллической решетки наночастиц (рис. 3.6 – 3.8) имеет нелинейный характер. Для некоторых наночастиц, например Ag, Pb и Bi, в определенных интервалах, наблюдается отсутствие размерной зависимости параметров кристаллической решетки. Противоречивость экспериментальных размерных зависимостей параметров кристаллической решетки различных наносистем, может быть обусловлена уменьшением точности дифракционных методов исследования за счет экстинкции.

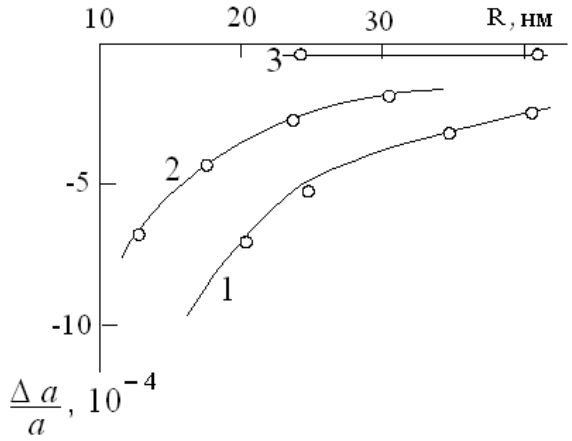


Рис. 3.6. Зависимость относительного изменения параметра кристаллической решетки aAu(1), Ag(2), Cu (3) от размера частицы R [20]

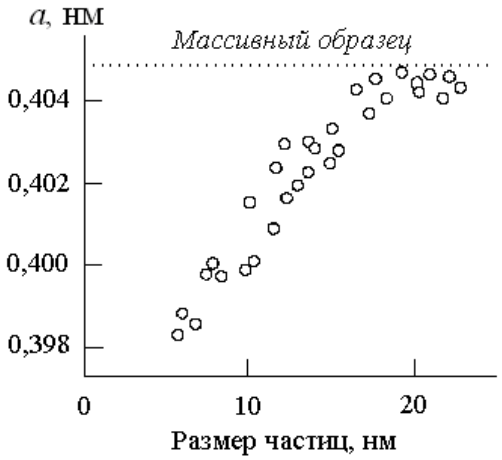


Рис. 3.7. Зависимость среднего значения параметра кристаллической решетки Al от размера частиц (на подложке из MgO) [21]

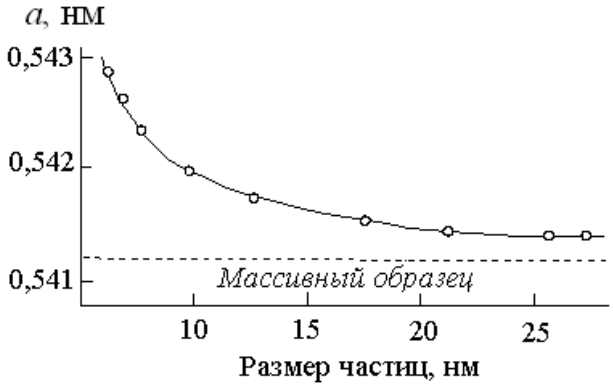


Рис. 3.8. Зависимость параметра кристаллической решетки GeO_2 от размеров частиц [21]

Не исключена вероятность структурных превращений от ГПУ к ГЦК структурам. Теоретический анализ различных структур также не дает однозначного ответа по данному вопросу [28].

3.2.5. Микронапряжения в наноструктурах

Увеличение числа атомов в кластерах приводит к росту энергии упругой деформации, пропорциональной объему. По мере увеличения размера кластера величина упругой деформации становится равной величине поверхностной энергии, а затем и превышает её.

Для наноструктур характерен **высокий уровень микронапряжений** в кристаллической структуре (что проявляется в значительном расширении оснований рентгеновских отражений). Особенно велики микронапряжения в наноструктурах, полученных методами интенсивной пластической деформации: $(\Delta a/a) = 10^{-1}$–10^{-2} [44]. В нанопорошках металлов, полученных химическими методами, уровень микронапряжений меньше $(\Delta a/a) = 10^{-4}$, такого же порядка, как в крупнокристаллических отожжённых материалах.

Создание внешних деформационных нагружений приводит к разрушению макрочастиц до наносостояния, в котором образовавшиеся наночастицы остаются в напряженном, деформированном и неравновесном состоянии. При повышении температуры происходит рекристаллизация, совершенствование и рост кристаллов, уровень микронапряжений уменьшается до нуля. Так у химически полученных наночастиц Ni с размерами ~ 10 нм подобные процессы завершаются при отжиге в течение одного часа с температурой 450°C, при этом размеры наночастиц увеличиваются до 100–200 нм. Неравновесность наносостояний подтверждается диффузным контрастом и изгибными контурами экстинкции от-

дельных наночастиц, обнаруженных при электронномикроскопических исследованиях. При рентгенографических исследованиях эти эффекты выражаются в расширении отражений дифрактограмм и их оснований. Можно разделить эффекты, связанные с уменьшением размеров зёрен (областей когерентного рассеяния), и микронапряжений второго рода [95]. Следует отметить, что ширина межзёренных границ в напряженных наноструктурированных материалах значительно больше граничной поверхности отдельных наночастиц (2–5 монослоёв) и достигает 2–10 нм (при размерах наночастиц ~ 100–200 нм).

Расчеты показывают, что распределение упругих деформаций в зависимости от границы зерна является неоднородным, оно имеет максимум в приграничной области и экспоненциальный спад на расстоянии около 10 нм [54].

3.2.6. Дефектность наночастиц

Как известно, вакансионные дефекты и дислокации стремятся диффундировать к поверхности, следовательно, одиночные наночастицы должны выталкивать из себя дефекты. Процесс ликвидации дислокаций происходит даже при комнатной температуре, в течение месяца в наночастицах никеля плотность дислокаций уменьшается ~ в 1000 раз, а при повышении температуры до 200°С исчезновение дислокаций происходит за одну минуту. Расчеты показывают, что дислокационные петли должны отсутствовать в наноматериалах с размерами наночастиц менее 5–10 нм, краевые дислокации менее 2–25 нм в зависимости от состава и структуры материала [28, 54].

Методами электронной микроскопии высокого разрешения отмечено **отсутствие вакансионных дефектов и дислокаций в нанопорошках размерами менее 100 нм** (только в частицах размерами 200–300 нм были обнаружены отдельные хаотически расположенные дислокации, в частицах более 400–500 нм средняя плотность дислокаций составляет порядка ~$5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$).

Кластеры и малые наночастицы материалов менее 20 нм имеют совершенную структуру и представляют собой мононанокристаллы (рис. 2.2, 2.12, 3.9).

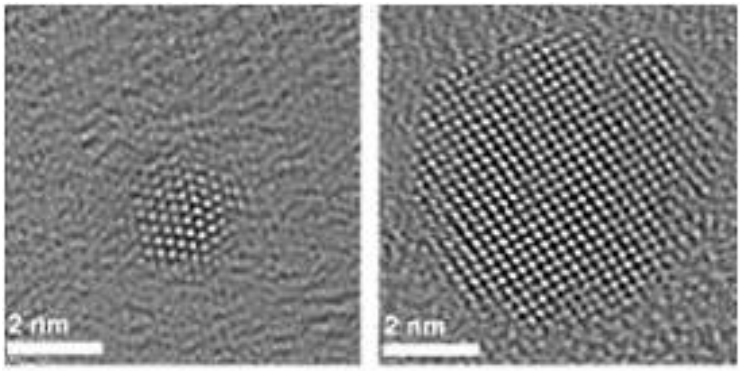


Рис. 3.9. Монокристаллические кластеры золота [91]

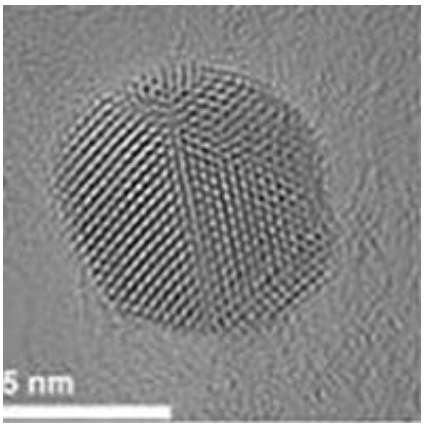


Рис. 3.10. Кластеры золота, содержащие плоскости двойникования и блочную структуру [91]

В некоторых наночастицах встречаются только одинарные или множественные плоскости двойникования, а также прямолинейные двойники, образующие стыки, либо блочные структуры (рис. 3.10) [28, 54].

Компактированные нанокристаллические материалы на поверхностях раздела содержат три типа дефектов: отдельные вакансии, вакансионные агрегаты (в тройных стыках кристаллитов), и поры на местах отсутствующих отдельных наночастиц. Границы зерен представляют собой разупорядоченные двумерные дефекты толщиной несколько межатомных расстояний.

3.2.7. Температуры фазовых превращений

В нанодиапазоне **изменяются температуры фазовых превращений и равновесий.**

Например, температуры плавления и кипения наноструктур понижаются с уменьшением размеров наночастиц (особенно резко при R< 10 нм). Установлено, что температура плавления металлов зависит от степени дробления: при уменьшении размеров частиц ниже некоторой величины она уменьшается. Так компактное золото плавится при 1336 К [17], а у частиц радиусом меньше 50 нм она уменьшается (рис. 2.7).

Следует отметить, что в качестве показателя перехода системы в расплавленное состояние принято условие, что среднеквадратичное смещение атомов на 10–15 % превосходит длину равновесных межатомных связей (критерий Линдемана). Различие между кластерами в жидком и твердом состояниях экспериментально устанавливают по дискретности колебательных спектров, по исчезновению максимумов дебаеграмм, характерных для порошковых материалов [3, 4, 66, 67].

Рассмотрим зависимость температуры плавления от радиуса кластера в модели жидкой капли (глава 6). Рассмотрим кластер, состоящий из N атомов одного элемента. Пусть капля будет сферической, гомогенной и изотропной. Фазовое превращение твердая фаза – жидкость сопровождается исчезновением атомных плоскостей и фасеток, жидкую фазу будем считать сферической.

Выразим химический потенциал μ как функцию температуры и давления. В первом приближении, ограничиваясь членами первого порядка в разложении μ, получим:

$$\mu\,(T, P) = \mu\,(T_0, P_0) + (T - T_0)\delta\mu/\delta T + (P - P_0)\delta\mu/\delta P + \ldots$$

Будем использовать уравнение Гиббса–Дюгема

$$-VdP + SdT + md\mu = 0,$$

где V это объем, S – энтропия и m – масса кластера. Отсюда

$$\delta\mu/\delta T = -S/m,$$

$$\delta\mu/\delta P = V/m = 1/\rho,$$

ρ– плотность.

В состоянии равновесия объемных жидкой (ж) и твердой (т) фаз выполняется условие

$$\mu_ж(T_0, P_0) = \mu_т(T_0, P_0),$$

где T_0 – температура плавления объемной фазы. При температуре плавления кластера T условие равновесия имеет вид

$$\mu_ж(T, P) = \mu_т(T, P).$$

Введя параметр $\Theta = T/T_0$ найдем разность химических потенциалов двух фаз

$$\mu_т(T, P) - \mu_ж(T, P) = \mu_т(T_0, P_0) - \mu_ж(T_0, P_0) + (T - T_0)\delta\mu_т/\delta T - (T - T_0)\delta\mu_ж/\delta T +$$
$$+ (P - P_0)\delta\mu_т/\delta P - (P - P_0)\delta\mu_т/\delta P.$$

Введя скрытую теплоту плавления L при постоянном давлении

$$L = (S_т - S_ж)T_0/m$$

получим

$$0 = 0 + L(1 - \Theta) - (1/\rho_т - 1/\rho_ж)(P - P_0).$$

Давление на кластер известно как давление Гиббса. При температуре плавления оно равно

$$P_ж = P_v + 2\gamma_ж/R,$$

где $\gamma_ж$ и $\gamma_т$ поверхностное натяжение твердой и жидкой фаз, P_v– давление насыщенного пара, которое может быть незначительным для кластеров с высокой кривизной (малых R). Следовательно,

$$P_ж - P_0 = 2\gamma_ж/R_ж.$$

Для твердой фазы аналогичное выражение может быть записано

$$P_т - P_0 = 2\gamma_{т(hkl)}/R_{т(hkl)},$$

где $R_{т(hkl)}$ – расстояние от грани кластера к его центру. В капельной модели $R_{т(hkl)}$ принимается равным среднему радиусу кластера, рассматриваемого как сфера. В этом случае имеется простое соотношение между $R = R_ж$ и $R_т$.

$$R_т = (\rho_ж/\rho_т)^{1/3}R.$$

С учетом этого соотношения получим окончательное уравнение

$$1 - \Theta = 2/LR_s\rho_s[\gamma_т - \gamma_ж(\rho_ж/\rho_т)^{2/3}].$$

Это уравнение можно переписать в виде

$$T = T_m = T_0(1 - \alpha/R_т),$$

где $\alpha = 2/L\rho_т[\gamma_т - \gamma_ж(\rho_ж/\rho_т)^{2/3}]$.

В первом приближении $R_т$ можно принять равным R. Получается, что температура плавления T_m линейно зависит от 1/R. Основная трудность состоит в точном измерении поверхностного натяжения γ жидкой и твердой фаз. На рис. 3.11 показана зависимость температуры плавления от размера наночастиц золота [18].

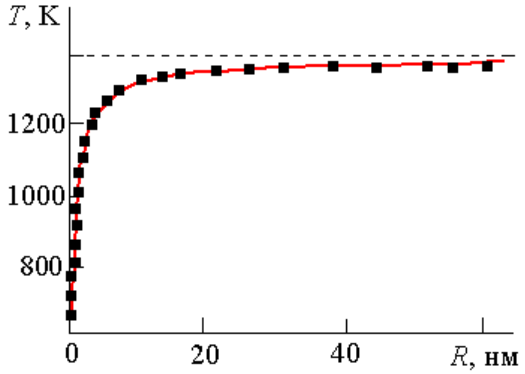


Рис. 3.11. Зависимость температуры плавления T_m от размера частиц золота R. Штриховая линия соответствует температуре плавления макроскопического образца золота [18]

Согласно вышеописанной модели наночастица с радиусом 2 нм имеет температуру плавления 880 К. Таким образом, температура плавления наночастиц тем ниже, чем меньше их размер. Для большинства металлов особенно заметное снижение температуры плавления наблюдается при размерах частиц меньше 10 нм.

Отметим, что у металлических нанопроволок и нанопластин, находящихся в матрице другого материала, размерный эффект может проявляться как в уменьшении, так и в увеличении температуры плавления вещества. Изменение температуры плавления в матричных объектах определяется состоянием поверхностей раздела нановещества и матрицы: уровнем разориентации напряженного состояния, различий коэффициентов термического расширения, упругих характеристик, плотности, и др. Повышение температуры плавлении наблюдалось в системах Ag– Ni(матрица), Ge – SiO_2(матрица), Pb (In) – Al(матрица).

Обычно поверхность кластеров расплавляется раньше, чем его внутреннее ядро, что связано с более низкими значениями координационных чисел у поверхностных атомов [3, 4, 67].

Интересно отметить, что температура плавления малых кластеров натрия, содержащих менее 300 атомов, колеблется в зависимости от числа атомов. При этом, максимумы температур плавления наблюдаются у кластеров с магическими числами числа атомов (эти числа соответствуют замкнутым электронным и геометрическим оболочкам).

В тонких пленках проявляются те же размерные эффекты, что и у кластеров: температура плавления тонких пленок уменьшается с уменьшением их толщины.

У кластеров имеет размерную зависимость **температура Дебая θ_D.** Выше θ_D начинается интенсивное тепловое колебание атомов в кристаллической решетке и происходит разупорядочение структуры. Минимальный квант энергии, способный возбудить колебания кристаллической решетки, можно определить по соотношению

$$E = k \cdot \theta_D,$$

где k – постоянная Больцмана, $k = R/N_A$, $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

R – универсальная газовая постоянная, R = 8,3144 Дж/моль·К.

Температура Дебая у объемных металлов составляет: Na – 160 K, Ag – 225 K, Fe – 467 K, Be – 1160 K; у полупроводников: Ge – 366 K, Si – 658 K; у диэлектриков: NaCl – 320 K, алмаз – 1850 K [14]. Температура Дебая у материалов с наночастицами серебра диаметром 10–20 нм на 25–17% меньше, чем у крупнокристаллического металла. У наночастиц золота диаметром 2 нм θ_D на 31% меньше, у наночастиц палладия диаметром 3–6,6 нм – на 36–10% меньше [3].

Таким образом, для фазовых переходов твердое тело → жидкость выделяют следующие различия между поведением малых и макроскопических систем:

– понижение точки плавления с уменьшением размеров частиц;

– уменьшения латентной теплоты плавления в пересчете на один атом или молекулу;

– фазовый переход в малых системах происходит не резко, а в некотором интервале температур;

3.2.8. Теплоёмкость

Количество теплоты, поглощаемое телом при нагревании, зависит от его начального и конечного состояний, а также от способов нагревания. Различают теплоёмкость при постоянном давлении c_p (при этом часть теплоты идет на увеличение его внутренней энергии, обусловленной расширением) и при постоянном объеме c_v, $c_p > c_v$.

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что в интервале температур 10 К $< T < \theta_D$ **теплоёмкость нанопорошков в 1.2 – 2 раза больше, чем соответствующих массивных материалов** [3, 28, 38, 81, 89]. Повышенная теплоёмкость нанопорошковых материалов обусловлена как размерным эффектом, так и их чрезвычайно развитой поверхностью, что вносит дополнительный вклад в теплоёмкость.

Основной причиной изменения теплоёмкости нанокристаллов по сравнению с массивным веществом является изменение вида и границ **фононного спектра** (спектра, обусловленного тепловыми колебаниями атомов в кристаллической решетке, квантом таких колебаний принято считать квазичастицу фонон). В фононном спектре наночастиц появляются низкочастотные колебания, моды (у макротел они отсутствуют). В наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частиц, поэтому фононный спектр ограничен некоторой минимальной частотой, определяемой природой вещества, размерами и формой наночастиц. Отметим, что фононные спектры наночастиц используют как их диагностический признак.

В области температур $T >> \theta_D$ (область классической механики) теплоёмкость описывается законом Дьюлонга и Пти, а при $T << \theta_D$ (область квантовой механики) выполняется закон теплоёмкости Дебая.

В области температур $T << \theta_D$ зависимость молярной теплоёмкости $c_\nu(r)$ от среднего радиуса частицы R и температуры T имеет вид:

$$c_\nu(R) = c_\nu + \alpha \frac{T^2}{R} + \beta \frac{T}{R^2} \quad *$$

где c_ν теплоёмкость массивного тела (теплоёмкость Дебая); α и β определяются выражениями

$$\alpha = \frac{10{,}8\pi\kappa^3 \nu_m}{h^2 u^{-2}}; \quad \beta = \frac{\pi k^2 \nu_m}{3hu},$$

где ν_m – молярный объем.

Таким образом, теплоёмкость малой частицы $c_v(r)$ больше теплоёмкости массивного образца c_v. С увеличением размеров частицы ($r\to\infty$) второй и третий члены в уравнении (*) обращаются в нуль, а первый член представляет собой выражение Дебая

$$c_v = \frac{16\pi^5 k}{5(hu)^3}(kT)^3 V ,$$

где V – объем.

При высоких температурах $T>>\theta_D$ теплоёмкость стремится к предельному значению, определяемому законом Дьюлонга и Пти (теплоемкость твердого тела при постоянном объеме и температуре T > 300 К постоянна и равна 24,9 Дж/(моль·К) [14, 28, 38].

Для компактированных нанокристаллических материалов также наблюдается повышенная теплоёмкость и коэффициент термического расширения, что свидетельствует об их термодинамической нестабильности.

При низких температурах (порядка 1 К) наблюдается **квантовый размерный эффект**: теплоёмкость наночастиц серебра размером 10 нм при T < 1 К была меньше, а при T > 1 К больше теплоёмкости массивного монолитного серебра [3].

3.2.9. Работа выхода электрона

Важнейшим электронным свойством вещества является **работа** выхода электрона – энергия, затрачиваемая для удаления электрона из твердого (или жидкого) тела в вакуум (в состояние с нулевой кинетической энергией). Она равна разности между минимальной энергией электрона в вакууме и энергией **Ферми** электронов внутри тела. Для металлов при низких температурах энергетический уровень Ферми совпадает с самым высоким заполненным энергетическим уровнем электронов, и работа выхода имеет смысл наименьшей энергии удаления электрона в вакуум. Как показали исследования макроскопического монокристаллического вольфрама, работа выхода электрона зависит от кристаллографической грани металла (5.3 эВ для грани (110) и 4.4 эВ для (111)). Работа выхода электрона для частиц вольфрама уменьшается на ~ 1 эВ при уменьшении размера частиц от 6–5 нм до 1 нм. Для частиц разной формы разность работы выхода электронасоставляет 1 – 1. 4 эВ.

Зависимость работы выхода электрона от размеров частиц выражается уравнением

$$A = A_o \pm e^2/2(R + \boldsymbol{a}),$$

полученным методом расчета функционала плотности. В этом уравнении A_o – работа выхода из массивного образца, знак «+» соответствует работе выхода, знак «–» – сродству к электрону, постоянная величина ***a*** в приведенной формуле зависит от плотности материала[22].

Впервые зависимость работы выхода электрона от размеров частиц была обнаружена на островковых пленках золота путем фотоэмиссионных измерений (рис. 3.12) [23].

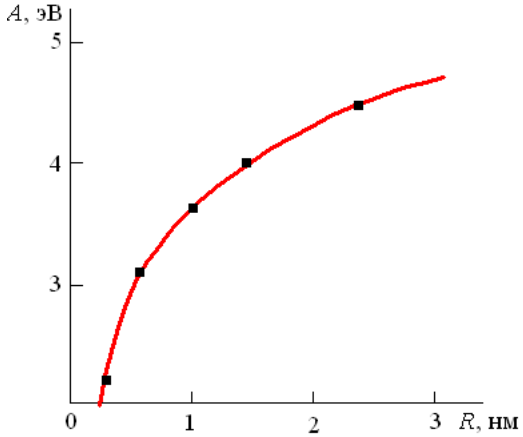


Рис. 3.12. Зависимость работы выхода электрона A от размера частиц золота R [23]

При уменьшении радиуса частиц от 2.5 до 0.4 нм работа выхода падает от 4 до 2 эВ. На частицах серебра, наоборот, наблюдался рост работы выхода электрона с уменьшением их

радиуса. Возможно, что с уменьшением размеров частицы Ag переходят из металлического состояния в неметаллическое.

Работа выхода электронов снижается с уменьшением характеристических размеров (толщины) пленок, как экспериментально показано на ультратонких углеродных пленках с контролируемым содержанием нанофазы. Наблюдаемый размерный эффект связывают с расщеплением электронных состояний в тонкой пленке, как двумерной квантовой яме [40].

3.2.10. Ионизационный потенциал

Важнейшей характеристикой атомов и наночастиц является ионизационных потенциал – энергия отрыва электрона от нейтрального атома или кластера. Ионизационный потенциал отражает способность электронов системы к образованию химических связей и является мерой восстановительной активности металлов.

Для нейтральных кластеров сферической формы больших размеров ионизационный потенциал совпадает с работой выхода электронов [17, 18, 39, 40]. Для объемных металлов и молекулярных твердых тел потенциал ионизации всегда несколько меньше, чем для отдельных атомов данного вещества. Физически это объясняется тем, что процесс ионизации в кристалле всегда приводит к образованию «дырок», поляризующих среду и частично экранирующих воздействие оставшихся электронов.

Рассмотрим потенциал ионизации нейтрального кластера и будем считать, что кластер имеет сферическую форму. Ясно, что если этот кластер бесконечно большой, то потенциал ионизации I(R) кластера совпадает с работой выхода электрона материала Ф. При использовании жидко–капельной модели строения кластера ионизационный потенциал I(R) может быть описан уравнением

$$I(R) = \Phi + 3q^2/32\pi\varepsilon_0 R$$

или

$$I(R) = +5{,}4/R \ \ (\text{эВ}),$$

где q – заряд электрона, ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, R берут в ангстремах. Анализ уравнений показывает, что ионизационный потенциал должен уменьшаться при увеличении размера кластера. Результаты экспериментальных исследований ионизационного потенциала для различных металлов в зависимости от размеров кластеров представлены на рис. 3.13. Расчетные данные представлены непрерывной линией.

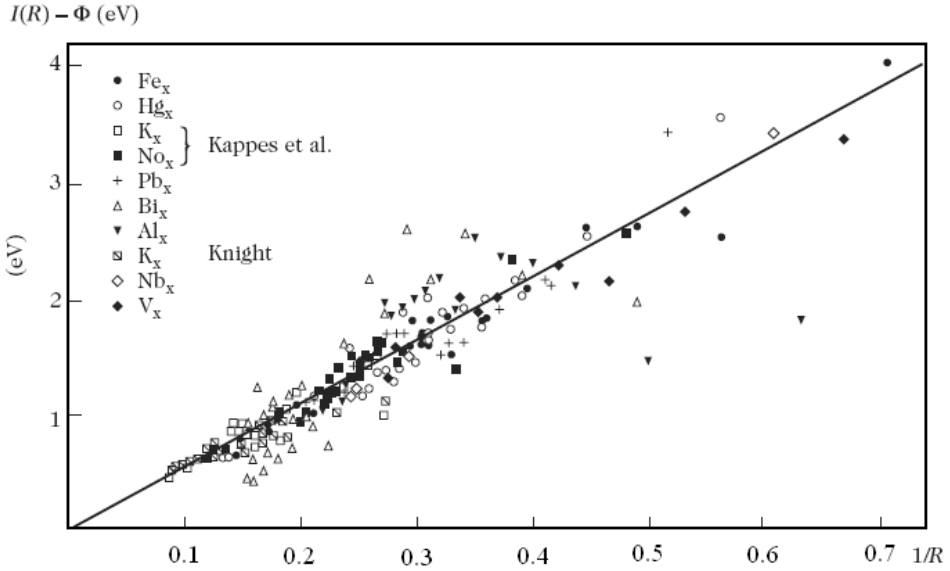


Рис. 3.13. Ионизационный потенциал как функция размера кластера [18]

Экспериментальные данные, приведенные на рисунке, подтверждают, что ионизационный потенциал уменьшается при увеличении размеров кластеров различных металлов до

величин, характерных для макротел. Следует отметить отклонения от линейной зависимости ионизационного потенциала у кластеров алюминия и висмута.

На рис. 3.14. приведена зависимость энергии ионизации от размеров кластеров металлического натрия [91].

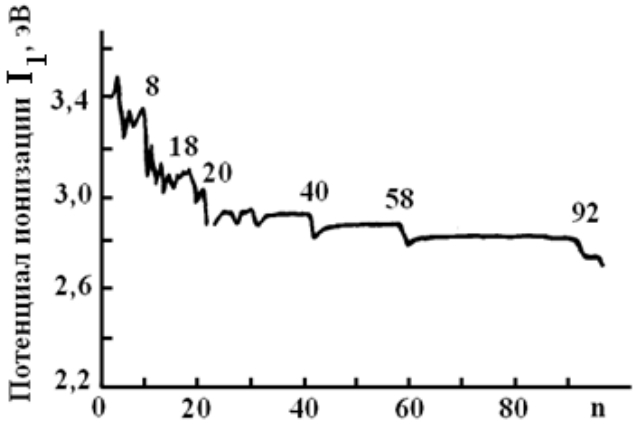


Рис. 3.14. Зависимость потенциала ионизации кластеров натрия от числа атомов [91]

Зависимость потенциала ионизации малых кластеров натрия имеет осциллирующий характер, резкие изменения соответствуют «магическим» числам, что породило идею существования относительно устойчивых кластеров определенной структуры.

3.2.11. Электропроводность

Электрические свойства наночастиц определяются их природой, размерами, совершенством структуры, характером и степенью агрегирования, морфологией поверхности, состоянием межфазных границ, наличием или отсутствием стабилизаторов и т.д. [28, 54, 55, 66].

Электропроводность нанокристаллических компактных металлов в несколько раз меньше, чем у макроскопических компактных металлов и с повышением температуры снижается быстрее. Такая же зависимость наблюдается и для полупроводниковых структур.

Классическое уравнение электропроводности λ металлов имеет вид

$$\lambda = (ne^2/m)\cdot(l/\upsilon),$$

где n концентрация электронов проводимости; e – заряд электрона; m – масса электрона; υ – скорость движения; l – длина свободного пробега электрона. Из уравнения следует, что λ прямо пропорциональна l. **Длина свободного пробега электронов** – расстояние между двумя актами взаимодействия с ионным остовом кристаллической решетки или другими электронами. При комнатной температуре у металлов она достигает 1000 нм, а в сверхчистых металлах до 10^5 нм, что эквивалентно $3000 – 10^5$ межатомных расстояний, (при температурах ~ 1 К она равна ~ 1 10^7 нм). Длина свободного пробега электронов в нанокристаллической меди с размерами областей когерентного рассеяния 7 нм составляет 4.7 нм, в монокристаллах – при той же температуре она составляет 300 нм.

В наноразмерном состоянии металлов длина свободного пробега электронов соизмерима с размерами наночастиц (скорее ограничена ими), а их поверхность следует рассматривать как дополнительный источник рассеяния электронов проводимости. Наличие дефектов в кристаллической структуре наночастиц также дополнительный источник рассеяния электронов проводимости. Следовательно, электрические свойства наноматериалов сильно зависят от их размеров и формы структурных фрагментов.

Анализ многочисленных экспериментальных данных свидетельствует о том, что электросопротивление компактных наноматериалов начинает заметно возрастать уже при размерах зерен менее 100 нм, а очень резко – при размерах зерен менее 10 нм. Так удельное электросопротивление наноструктурной меди (D = 7 нм) в области температур $0 < T \leq 275$ К в 7 – 20 раз выше, чем у чистой крупнокристаллической меди. Это объясняется увеличением коэффициента рассеяния.

Электропроводность нанопорошковых материалов в различных средах определяется не только природой наночастиц, межфазных границ, но и природой, свойствами промежуточных сред. В общем можно сказать, что такие системы ведут себя подобно полупроводникам.

Наблюдаются осцилляции электропроводности во внешнем сильном магнитном поле в том случае, когда размеры частиц материала сравнимы с диаметрами орбит электронов проводимости. В зависимости от силы поля орбита может укладываться или не укладываться в частице. В последнем случае происходит осцилляция электропроводности при изменении величины магнитного поля.

Осцилляционный характер зависимости от размеров имеет **экстинкция** у материалов с диэлектрическими наночастицами размерами меньше 50 нм (**экстинкция** – затухание электромагнитных колебаний в различных средах вследствие рассеяния и поглощения).

Малые металлические кластеры размерами менее 2 нм, т.е. содержащие порядка сотни атомов, проявляют квантовое свойство сверхпроводимость**. Сверхпроводимость** – явление резкого, на несколько десятков порядков, увеличение электропроводности веществ при понижении температуры ниже критической T_c (температуры перехода в сверхпроводящее состояние). В этом состоянии электроны проводимости образуют **конденсированные электронные пары** и движутся практически без взаимодействия с ионными остовами кристаллической решетки. Созданы такие ансамбли кластеров некоторых сложных оксидов, которые позволят достичь комнатной температуры перехода в сверхпроводящее состояние (так называемая сверхпроводящая керамика) [69].

Огромную роль в твердофазных реакциях (а также в создании электрических аккумуляторов, топливных элементов, датчиков, химических фильтров и т.п.) играет **ионная проводимость**. Ионный перенос в кристаллической решетке происходит преимущественно по вакансиям и дефектам структуры, а также по границам зерен, поэтому уменьшение размеров зерен и увеличение их границ способствуют повышению ионной проводимости. Так ионная проводимость CaF_2 при 500 К возрастает на четыре порядка при уменьшении диаметра нанокристаллов от 200 до 9 нм [3, 28].

3.2.12. Кулоновский взрыв

При изучении кластеров обнаружено новое явление – **многократная ионизация малых частиц, приводит к их мгновенному распаду** на однократно заряженные осколки [19]. Это явление называют **кулоновским взрывом**. При этом проявляется экстремальная зависимость кулоновского взрыва от числа атомов в кластере. Подвержены кулоновскому взрыву двукратно заряженные кластеры с числом атомов ниже критического: у Pb_n^{2+}(n= 7), Pb_n^{2+} (n= 9), Pb_n^{2+}(n= 11), Pb_n^{2+}(n = 13), Ag_n^{2+} ($n \le 19$), Pb_n^{3+} ($n > 45$), Pb_n^{4+} ($n > 60 – 70$), Ni_n^{2+} (n = 3), Au_n^{2+} (n = 3), W_n^{2+} (n = 3).. Двукратно заряженные кластеры с числом атомов в кластере n_c больше критического, например, у Pb (n_c = 30), NaI (n_c = 20), Ag (n_c = 52), проявляют стабильность.

Интересно отметить, что образующиеся при кулоновском взрыве кластеров осколки ионов содержат «магические» числа электронов: 2, 8, 18 и т.д.

3.2.13. Взаимное заряжение малых частиц

При образовании кластера путем слияния отдельных атомов возникает специфический кооперативный эффект – **взаимное заряжение малых частиц** [24].

Размерные эффекты проявляются не только в свойствах отдельных кластеров, но и их ансамблей. Если при образовании кластера (путем слияния отдельных атомов), термодинамическое равновесие устанавливается медленнее, чем равновесие в электронной подсистеме кластера, то возникает специфический кооперативный эффект – взаимное заряжение малых частиц. Переход электронов с одних частиц на другие осуществляется путем квантового туннелирования или известных явлений проводимости. Причиной перехода

электронов может быть различие энергий Ферми E_F частиц разных размеров. При этом минимум свободной энергии достигается при переходе электронов из частицы с большей энергией Ферми E_F на частицу с меньшей E_F.

Эффект взаимного заряжения малых частиц особенно заметно проявляется в ансамблях наночастиц различной природы: металл–полупроводник, металл–диэлектрик, полупроводник–диэлектрик. Одной из причин наблюдаемого процесса является различная природа носителей заряда: электронов, дырок, прыжковая проводимость в неупорядоченных системах, возникновение волн зарядовой плотности в квазиодномерных структурах (какими являются кластеры), солитонов, поляронов, взаимодействия с экситонами и гравитонами. Процесс сопровождается выравниванием электрохимических потенциалов наночастиц.

Между частицами, зарядившимися относительно друг друга в результате такого процесса, возникает дополнительное электромагнитное взаимодействие. Оно достаточно велико на малых расстояниях, если радиус экранирования в среде, где находятся частицы, велик по сравнению с расстоянием между частицами.

3.2.14. Прилипание электронов к кластерам

Соударение электрона с кластером может привести к образованию отрицательного ионного кластера. Наиболее эффективно прилипают электроны к кластерам, состоящим из сильно электроотрицательных атомов [11]. Явление прилипания электронов связано с последующей диссоциацией кластеров (диссоциативное прилипание). При этом наблюдается большое разнообразие продуктов диссоциативного прилипания. Так, прилипание электронов к кластерам $(SO_2)_n$ ($n\leq\infty$) диссоциация приводит к образованию кластерных ионов с различным по величине зарядом $(SO_2)_n^-$, $(SO_2)_n^{2-}$, $(SO_2)_n^{3-}$, $(SO_2)_n^{m-}$. Диссоциативное прилипание электрона к кластерам $(HCl)_n$, $(CO_2)_n$ и $(N_2O)_n$ сопровождается, как правило, сохранением состава его отдельных молекул $(HCl)_n^{m-}$, $(CO_2)_n^{m-}$, $(N_2O)_n^{m-}$. Наблюдаемое различие в характере диссоциативного прилипания электронов обусловлено особенностями энергетического состояния электронной структуры кластеров.

3.2.15. Магнитные свойства

В природе все вещества разделяются на два типа – притягиваемые магнитным полем (или являющиеся его источником) и не реагирующие на магнитное поле [14, 30, 64]. В наиболее общем виде **магнетизм** можно определить как **особую форму материальных взаимодействий, возникающих между движущимися электрически заряженными частицами**. Источником магнетизма является движущийся электрический заряд, т.е. электрический ток.

Основные виды магнетизма. Огромное большинство веществ, не содержащих в своей структуре неспаренных электронов, проявляют **диамагнитные** свойства. Диамагнетики немагнитны в отсутствии внешнего магнитного поля, при внесении в магнитное поле выталкиваются им.

Парамагнетизм – слабый магнетизм, обусловленный неупорядоченным движением обобществленных внешних валентных электронов.

Ферромагнетизм – магнетизм, обусловленный параллельным расположением спинов электронов атомов в кристаллической решетке (рис. 3.15 *а*). Он имеет место в кристаллах Fe, Co, Ni, Gd, их сплавах, в ряде оксидов и в других веществах.

Антиферромагнетизм – магнетизм, обусловленный антипараллельностью и скомпенсированностью спинов атомов двух взаимопроникающих кристаллических подрешеток (рис. 3.15 б).

а)
ферромагнитное

б)
антиферромагнитное

в)
ферримагнитное

Рис. 3.15. Возможные типы упорядочения электронных спинов атомов

Если антипараллельные спины атомов двух взаимопроникающих кристаллических подрешеток нескомпенсированы (рис. 3.15 *в*), то проявляются **ферримагнитные** свойства вещества.

Существуют и другие виды магнетизма. Так, в наночастицах обнаружен **суперпарамагнетизм** – это разрушенный флуктуациями атомов ферромагнетизм.

Основными макроскопическими характеристиками магнетиков являются: – **намагниченность** – суммарный магнитный момент единицы объема магнетика ***J***; – **намагниченность насыщения** J_S – максимальная намагниченность тела при данной температуре; – **магнитная восприимчивость χ,** характеризующая связь намагниченности вещества **J** с магнитным полем H в этом веществе $\chi = J/H$.

Количественной мерой магнетизма является орбитальный и спиновый **магнитные моменты** электронов, протонов, нейтронов; любые их объединения могут быть источниками магнетизма.

Исследованию магнитных свойств наночастиц и наноматериалов посвящено большое число работ [28, 29, 34, 39, 49, 63, 68].

Магнитный момент зависит **от пространственной размерности** системы. По мере возрастания размерности от отдельного атома (0D) к цепочке (1D), поверхности (2D) и объемному объекту (3D) **магнитный момент уменьшается.** Так объемная фаза ванадия является немагнитной, но в линейной цепочке ванадиевые атомы проявляют ферромагнитные свойства. Увеличение магнитного момента с уменьшением размерности объясняется тем, что при меньшей размерности уменьшается число ближайших соседей, координационное число. Это приводит к сужению расстояний между энергетическими уровнями, в результате магнитные моменты атомов возрастают [3]. Так магнитный момент атомов железа равен 4 μ_B, а в объемных (3D) структурах он равен 2.2 μ_B при 0 К. Атом никеля имеет магнитный момент, соответственно, 2 μ_B и 0.5 μ_B. (Для сравнения магнитный момент одного неспаренного электрона равен 1.73 μ_B).

Кластеры с более высокой симметрией имеют более высокий магнитный момент в пересчете на один атом.

У кластеров наблюдается размерный магнитный эффект, связанный с радиальным градиентом магнитного момента: центральный атом кластера, имеющий максимальное координационное число, имеет самый низкий магнитный момент.

У парамагнитных металлов наблюдается осцилляционная зависимость магнитной восприимчивости наночастиц от напряженности внешнего магнитного поля.

Намагниченность насыщения и температура Кюри (температура, выше которой нарушается ориентационный порядок в расположении магнитных моментов атомов) у ферромагнетиков Fe, Co, Ni уменьшаются с уменьшением размеров наночастиц при некоторых температурах в два раза.

Известно, что в ферромагнитных поликристаллических материалах монокристаллы–домены имеют внутреннюю атомную магнитную упорядоченность, а упорядочивание доменов между собой, приводит к проявлению сильных магнитных свойств вещества. Ферромагнитные наночастицы представляют собой отдельные домены и характеризуются критическим размером R_o, выше которого возможна двух– и более доменная структура. Для Fe, Co и Ni критические размеры однодоменности R_o соответственно равны 7.5 – 17, 8 – 18 и 21 – 40 нм, (в агрегатах критические размеры однодоменности могут быть больше). Ферромагнитный порядок в железе наблюдается ниже его температуры Кюри $T_C = 1017$ К, а в пленках с числом менее 5 мономолекулярных слоев T_C уменьшается до значений ниже 400 К. Намагниченность эпитаксиально выращенных пленок сплава Fe–Сотолщиной 3 мономолекулярных слоя на поверхности серебра (111) направлена перпендикулярно поверхности. Материалы с такими свойствами вызывают большой интерес для использования в запоминающих устройствах, датчиках и т.п.

Однодоменная структура ферромагнитных кластеров при очень малой величине частиц, меньше R_c, вызывает особое состояние системы – **суперпарамагнетизм – хаотиче-**

ское вращение векторов магнитных моментов доменов вследствие тепловых флуктуаций [30]. Это состояние подобно парамагнетизму неспаренных валентных электронов, но магнитный момент доменов почти на пять порядков больше, чем у электрона. Сами домены могут оставаться неподвижными, а изменяется ориентация их магнитного момента. По мере перехода в суперпарамагнитное состояние ансамбль наночастиц теряет ферромагнитные свойства, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность становятся равными нулю.

Обнаружено новое проявление магнитных свойств кластеров – **скачкообразное исчезновение намагниченности** с уменьшением размера кластера менее некоторого критического (1–2 нм) [28]. Это явление можно уподобить магнитным фазовым переходам первого рода в массивных магнетиках. В магнитных материалах спонтанная намагниченность исчезает скачком при критических температурах Кюри и Нееля (выше температуры Нееля не сохраняются антиферромагнитные свойства материалов).

Намагниченность насыщения у наноструктурированных материалов меньше, чем у крупнокристаллических. Так у никеля с размерами доменов 70–100 нм намагниченность насыщения на 10 % меньше, чем с более крупными доменами. По-видимому, уменьшение размеров доменов сопровождается увеличением междоменных границ (все более значительная доля поверхностных атомов имеет устойчивое направление, не совпадающее с направлением спинов атомов внутри объема), уменьшению доли одинаково ориентированных областей, и намагниченности насыщения системы.

Зависимость **коэрцитивной силы** (напряженность магнитного поля, в котором ферромагнитный образец, первоначально намагниченный до насыщения, размагничивается) ферромагнетиков от размеров частиц имеет экстремальный характер (рис. 3.16), имеет максимальную величину для железа и кобальта в интервале размеров частиц 20 – 30 нм и падает до нуля в области суперпарамагнитного состояния [7, 54].

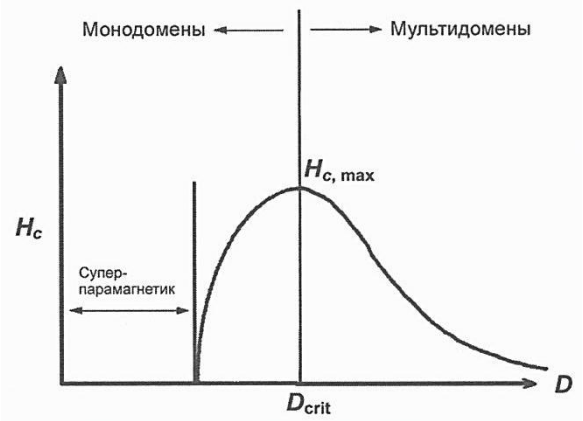


Рис. 3.16. Зависимость коэрцитивной силы от размеров частиц [7]

Парамагнетизмом Паули обладает массивный палладий – его магнитная восприимчивость не зависит от температуры вплоть до температуры жидкого гелия. В области температур от комнатной до 77 К величина магнитной восприимчивости гигантских кластеров в 4–5 раз ниже, чем у массивного металла, но, так же как у массивного металла, она очень слабо возрастает с температурой [25]. Получается, что по мере увеличения размеров металлоостова типичное металлическое свойство – парамагнетизм Паули – возникает тогда, когда кластерное ядро содержит несколько сотен атомов палладия. По мере снижения температуры магнитная восприимчивость кластера резко возрастает при температуре ~ 1 К, а затем резко падает практически до нуля (рис. 3.17). Резкое отличие от кривой для массивного палладия наблюдались в случае гигантских кластеров. Причем аналогичный квантово-размерный эффект обнаружен и при исследовании магнитной восприимчивости в области сверхнизких температур (рис. 3.17 сверху).

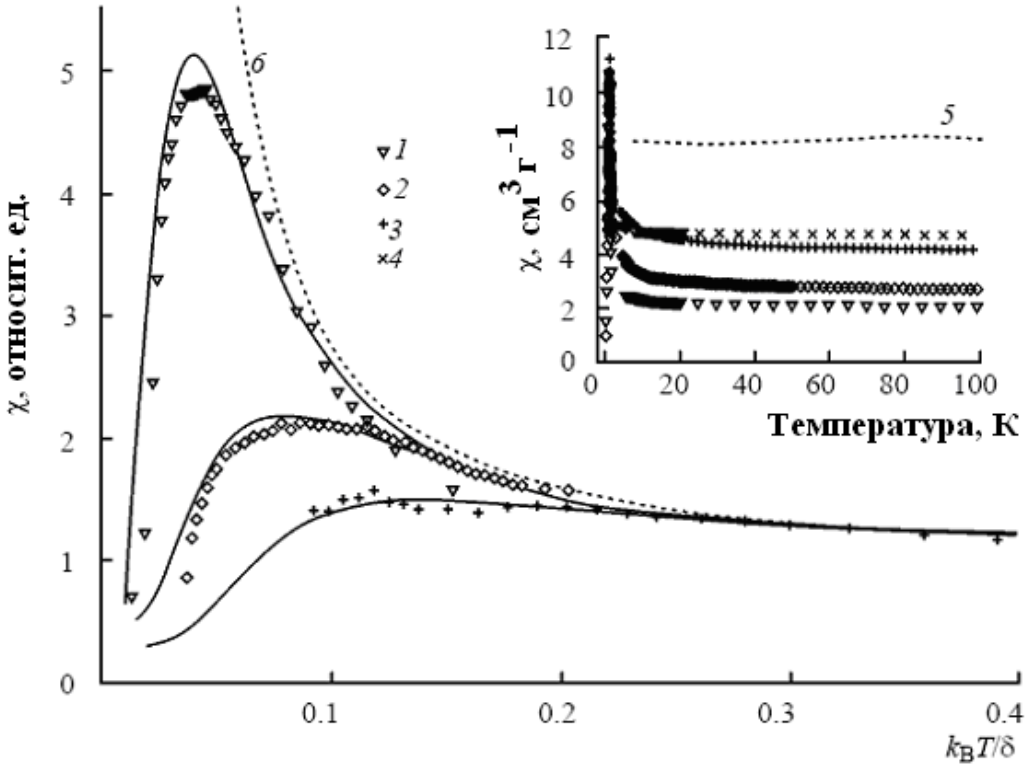


Рис. 3.17. Электронная магнитная восприимчивость кластеров палладия:
1– кластер с пятислойной упаковкой металлического ядра, $Pd_{561}Phen_{60}OAc_{180}$, 2 – семислойный кластер, 3 – восьмислойный кластер, 4 – плохо охарактеризованная палладиевая чернь, 5 – компактный металл, 6 – кривая вычислена [25]

В нанокомпозиционных материалах, в металлических гетерогенных нанослоях, открыто новое магнитное явление – **гигантское магнетосопротивление (ГМС) – значительное, до 100–1000 % увеличение электрического сопротивления** при действии на образец внешнего магнитного поля [29, 54, 92]. **Колоссальное магнетосопротивление (КМС)** – увеличение электрического сопротивления до1000–10000% [93] В массивных материалах такой же природы и при таких же условиях наблюдалось увеличение электрического сопротивления всего лишь на 3%. Это явление позволяет значительно повысить качество и плотность записи, объем памяти систем хранения информации. Материалы с КМС используют в качестве датчиков магнитного поля и как функциональные элементы устройств спинтроники.

3.2.16. Оптические свойства

Особенные оптические свойства наночастиц использованы очень давно. Добавление в стёкла наночастиц металлов позволило, в частности, создать средневековым мастерам всевозможные оттенки цвета стекол для витражей католических соборов (рис. 1.3).

Размерный эффект оптических свойств заключается в особенностях **рассеяния и поглощения** света наночастицами [3, 4–7, 28, 39, 55, 82, 83]. Еще М. Фарадей заметил подобие цветности коллоидного раствора и пленок, содержащих коллоидные частицы золота, и высказал предположение об их высокодисперсном строении [46].

Цветность растворов, содержащих наночастицы, зависит от их размеров и концентраций: при уменьшении размера частиц золота в от 10 до 5 нм их окраска изменяется от желтой до красной и даже зеленой.

В металлах оптическое поглощение электронами проводимости происходит в широком диапазоне длин волн λ. Оптический спектр металлических наночастиц складывается из излучений, соответствующих возбуждениям при межзонных переходах, а также коллективных возбуждений электронов проводимости (плазмонных резонансов, глава 12) [55].

Размерные эффекты оптических свойств существенны для наночастиц с размерами меньше длины световых волн. Например, агрегаты наночастиц золота диаметром 4 нм имеют ярко выраженный максимум поглощения в области λ = 560–600 нм [28]. Наночастицы Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K также имеют максимум поглощения в оптической области [3, 4, 28, 55, 82, 83, 87]. Различие спектров поглощения наночастиц и массивных металлов обусловлены различием их диэлектрической проницаемости [28].

Смещение резонансного пика поглощения света в металлах является другим оптическим размерным эффектом [55]. Длина свободного пробега электронов в металлах при комнатной температуре $l \approx 10–100$ нм (табл. 3.1). Если диаметр наночастиц меньше длины свободного пробега электронов в массивном металле l, то последняя ограничена размером наночастицы. Теоретические и опытные результаты исследования пока дают разные и противоречивые результаты относительно смещения резонансного пика (в красную или синюю область спектра) в зависимости от размеров наночастиц.

Спектры поглощения металлических наночастиц и полупроводниковых кластеров металлов зачастую очень похожи, хотя механизмы резонансного поглощения у них сильно отличается [55].

Особые **люминесцентные свойства** проявляют наночастицы малых размеров. **Люминценция** – самосвечение, достаточно длительное излучение вещества определенного оптического диапазона от ультрафиолетовых до инфракрасных волн может быть инициировано каким-либо физическим воздействием. При уменьшении диаметра полупроводниковых квантовых точек селенида кадмия от 10 до 2 нм изменяется частота характеристического флуоресцентного излучения, наблюдается голубое смещение в область меньших длин волн. Люминесцентная окраска кластеров теллурида кадмия очень красива, в широком диапазоне изменяется от зеленой до красной при уменьшении размеров от 5 до 2 нм. Поэтому кластеры халькогенидов кадмия можно использовать в стеклянных матрицах для коммерческих целей [3, 55].

Подобные изменения оптических свойств наночастиц могут служить диагностическим аналитическим сигналом как для вещества, так и для его размеров.

Обнаружены удивительные **оптические** свойства наноматериалов. Созданы наноструктурные периодически пространственно упорядоченные кристаллы, в которых периодически изменяется диэлектрическая проницаемость и коэффициент преломления. Наноструктуры сопоставимы с длинами световых волн видимого диапазона, соответствующие им кванты электромагнитного поля – фотоны – имеют дискретные значения энергии кратные hν. Как известно, электромагнитное поле фотонов оптического диапазона используется для преобразования, хранения обработки и восприятия информации. В периодических наноструктурах взаимодействие между веществом кристалла и светом происходит на расстояниях меньших, чем длина световой волны. Указанная периодичность обусловливает возникновение фотонной запрещенной зоны– спектральной области, в пределах которой распространение света в фотонном кристалле подавлено во всех или в некоторых избранных направлениях. То есть, объект может быть не видимым в некоторых направлениях, становится объектом «невидимкой» [3, 85–88].

3.2.17. Механические свойства

В компактных наноматериалах в зависимости от размеров зёрен и состояния межзёренных границ наблюдаются аномалии механических свойств [3, 6, 7, 28, 44, 49, 62, 89, 90]. Одно из таких свойств – твердость.

Твердость характеризует сопротивление материалов пластической деформации при вдавливании в него более твердого тела. Так по методу Виккерса в материал вдавливают острием алмазную пирамидку стандартных размеров и твердость определяют как отношение стандартной силы вдавливания к 1 мм^2 отпечатка. При 300 К микротвёрдость нанокристаллических материалов в 2–7 раза выше, чем микротвёрдость крупнокристаллического материала [28]. Для многих исследованных материалов (меди, палладия, сплавов

никеля, алюминия) зависимость твёрдости от размеров наночастиц имеет экстремальный характер: при уменьшении диаметра наночастиц (в материаловедении размеров зёрен), начиная с 10–15 нм, она понижается примерно на 25% [28].

Прочность – сопротивление разрушению (или разрыву); **предел прочности** это максимальная нагрузка, предшествующая разрушению материала.

Пластичность – свойство твердых тел необратимо деформироваться под действием внешних сил (или внутренних напряжений) без разрушения. **Пластическая деформация** характеризуется напряжениями, необходимыми для заданной остаточной деформации; **предел текучести** σ_0 – напряжение растяжения материала на 0.2%. Пластичность характеризуется удлинением и изменением поперечного сечения образца.

Обнаружено значительное повышение прочности (твердости) и пластичности материалов при уменьшении размеров зерен от сотен микрометров до десятков нанометров [28, 54]. Механизм пластической деформации наноматериалов обусловлен зернограничным скольжением – перемещением вдоль поверхности границ зернограничных дислокаций. При этом наблюдается взаимное приспособление соседних зёрен (наночастиц) и сохраняется сплошность наноматериала.

В материаловедении предел текучести (σ_y) и твердость (H) поликристаллов связывают с величиной зерна (L) соотношения Холла–Петча. Для одних наноматериалов наблюдается отклонение от стандартной зависимости Холла–Петча, для других – немонотонное и неодинаковое изменение, а для третьих обнаружена даже обратная зависимость.

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y L^{-1/2}, \qquad H = H_0 + K_{HP} L^{-1/2},$$

K_y и K_{HP} коэффициенты Холла–Петча, а σ_0 и H_0 – пределы текучести и твердости монокристалла.

Неравновесность состояния наноматериалов зачастую приводит к маскировке размерных эффектов различными факторами. Поэтому на кривых зависимости размер – свойство могут появляться особые точки. На кривых размер кристаллитов – механическое свойство наличие особых точек может быть обусловлено различными причинами: состоянием поверхности раздела фаз, изменением механизма размерного влияния, прогрессирующим накоплением межкристаллитных сегрегаций и др. [28]. Так уменьшение размеров кристаллитов существенно сказывается на зарождении и движении дислокаций и, начиная с величины зерна 10–20 нм, наблюдается не рост, а снижение прочности и твердости материалов. Так прочность и пластичность образцов меди, полученных методом импульсного электрохимического осаждения, существенно повышаются с уменьшением толщины двойниковых ламелей (пластинчатых частиц) с одинаковым размером зерна ~ 0.45 мкм. На рис. 3.18 наглядно иллюстрировано увеличение прочности и пластичности образцов с нанодвойниковой структурой (толщина ламелей А ~ 100 нм, Б ~ 40 нм и В ~ 20 нм) по сравнению с нанокристаллическими образцами, изготовленными по обычной технологии (IGC–Cu). Образец В существенно превосходит по прочности обычную медь (GC–Cu), более чем в 4 раза по пределу прочности и в 18 раз по пределу упругости (пластичность при этом остается приемлемой: относительное удлинение составляет ~ 14%).

Уменьшение толщины ламелей менее 15 нм приводит к снижению прочности. Так как межламельные границы не являются барьерами для движения электронов, по величине электропроводности образцы А, В, и С не отличаются от стандартной крупнокристаллической меди, что очень важно для создания высокоизносостойких электротехнических материалов.

Следует отметить, что механические характеристики материалов в значительной степени зависят от температуры и времени термообработки. Чем они больше, тем интенсивнее процессы рекристаллизации наноматериалов, тем менее существенно влияет уменьшение исходных размеров зерен на твердость и пластичность.

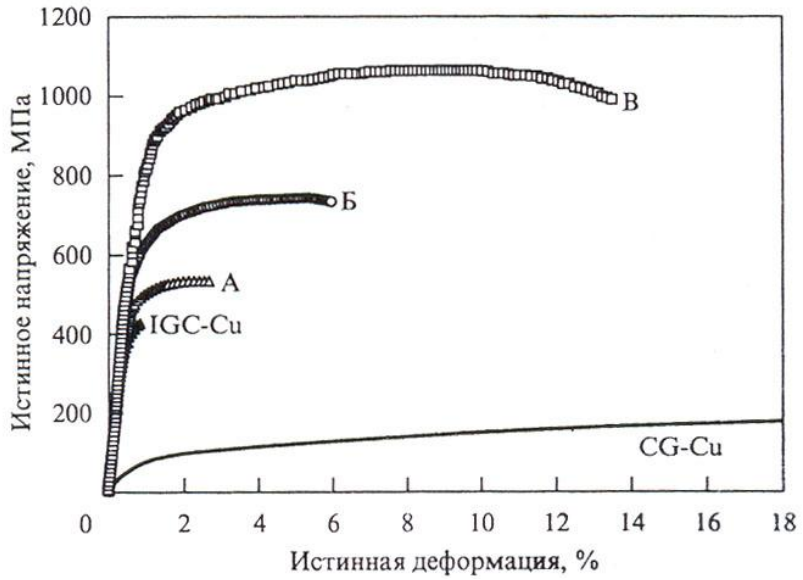


Рис. 3.18. Кривые деформации нанодвойниковых образцов меди (А, Б и В), наноструктурной меди (IGC–Cu) и обычной крупнозернистой меди (GC–Cu) [61]

Повышение **демпфирующих** свойств нанокристаллических материалов снижает вредное воздействие циклических нагрузок, вызывающих большинство аварий и поломок; уменьшает шумы, связанные с вибрацией механизмов; благодаря гашению вибрации повышается прочность измерительных приборов. Чем меньше частицы и чем неравновеснее границы зерен, тем выше фон внутреннего трения и демпфирующие свойства материала. В нанокристаллических и субмикроскопических материалах сочетается повышение прочностных и демпфирующих свойств.

Обнаружено, что твердые, хрупкие наноматериалы на основе боридов, карбидов, нитридов, оксидов металлов и др. проявляют аномальную пластичность при температурах порядка 0.5–0.6 $T_{пл}$ и сверхпластичность (в случае высокоплотных бездефектных образцов) [6, 28, 80, 89, 90]. **Сверхпластичность** – большое, составляющее сотни и тысячи процентов, относительное удлинение материала при растяжении. Так сплав из наночастиц Sn–B удлиняется в 20 раз без разрушения [54]. Сверхпластичность наноструктурной керамики $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ позволяет проводить формование изделий при более низкой температуре. Сверхпластичность керамики в наибольшей степени проявляется при размере зерна менее 1 мкм, причем размер зерен должен сохраняться неизменным при повышении температуры как можно дольше. Благодаря сверхпластичности достигается высокая точность размеров керамических изделий очень сложной формы, имеющих внутренние полости и поверхности с меняющейся кривизной.

3.2.18. Стабильность и воспроизводимость свойств

Стабильность и воспроизводимость результатов исследований наноматериалов неудовлетворительна как результат нестабильности наносостояния. Большая величина и разнородный характер удельной поверхности, наличие в структуре неравновесных фаз, пограничных сегрегаций (отделение, возникновение отдельных скоплений атомов или молекул), микро- и макронапряжений, дефектов и пор способствует удалению наноматериалов от состояния равновесия и появлению избыточной свободной энергии Гиббса. Следовательно, при любых физических воздействиях в системе будут протекать процессы релаксации, рекристаллизации или аморфизации, сегрегации и гомогенизации, фазовые превращения и т.д. Поэтому нарушается стабильность и структуры, и свойств наноматериалов.

Поскольку некоторые наноструктуры представляют собой гетерогенные структуры, вероятнее всего, что закон постоянства состава для них не выполняется, они являются нестехиометрическими соединениями. Состав и строение нанообъектов отличаются не толь-

ко в зависимости от способа получения, но и от образца к образцу даже при одном способе получения со строгим соблюдением режимов (чего нельзя сказать для молекулярных структур, например, фуллеренов). Процессы синтеза наноструктур по сути представляют собой явление самоорганизации, и образование наночастиц может идти различными путями в одной и той же системе.

3.2.19. Химические свойства

Для нанообъектов характерны известные в химии типы реакций: присоединения (реакции самоорганизации и самосборки следует рассматривать как своеобразные реакции присоединения), замещения, обмена, окислительно-восстановительные и др. Особенное химическое поведение нанообъектов заключается в следующем.

1. Наноматериалы проявляют чрезвычайно высокую химическую активность, что обусловлено прежде всего избыточной энергией наночастиц, большой поверхностью раздела фаз. Сравнение избыточной энергии наночастиц алюминия Al с энергией некоторых ковалентных связей [49] приведено в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Число атомов Al в частице	$E_{изб}$, эВ, в расчете		Связь	Энергия химической связи, эВ
	на атом	на частицу		
10	1.2	12	C=C	3.6
10^2	0.56	56	C–H	4.3
10^3	0.26	260	N≡N	9.8

Для сферических наночастиц c–ZrO_2 проведен расчет числа ковалентных связей Zr–O, пересекаемых поверхностью (рис. 3.19).

Как видно из анализа рис. 3.19 зависимость удельной поверхностной энергии имеет осциллирующий характер для частиц менее 2 нм. А для более крупных частиц осцилляции сглаживаются.

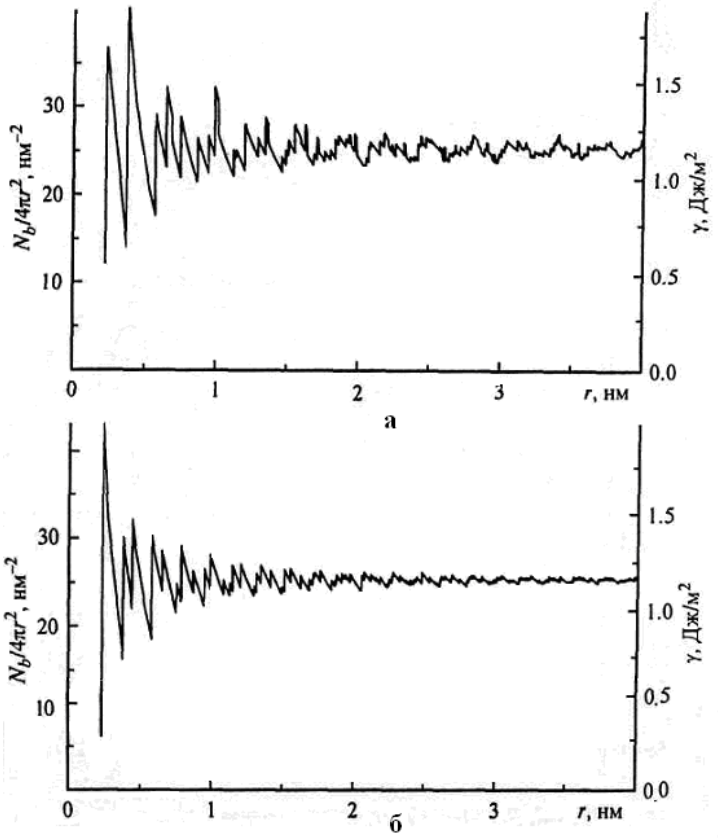


Рис. 3.19. Зависимость числа оборванных связей N_b на поверхности c–ZrO_2 и удельной поверхностной энергии γ, от размера наночастиц:
а – атом Zr в центре частицы, *б* – атом O в центре частицы [50]

Наблюдается немонотонная зависимость реакционной способности и предельного количества сорбируемого вещества в процессе хемосорбции молекул водорода на поверхности кластеров Nb_n^+ ($n \leq 25$) от их размеров. На рис. 3.20 представлена зависимость константы скорости реакции хемосорбции водорода $Nb_n^+ + H_2 \rightarrow Nb_nH_2^+$ от размера кластера n. Как видно, даже добавление к кластеру одного атома может изменить его реакционную способность на несколько порядков. Обращает на себя внимание также наличие двух сильно различающихся значений констант, характеризующих хемосорбцию кластеров Nb_{19}^+. По-видимому, это указывает на существование двух различающихся структурных форм данных кластеров.

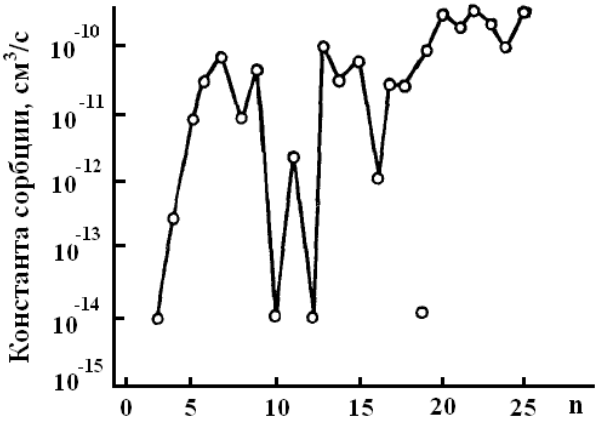


Рис. 3.20. Зависимость константы скорости хемосорбции молекул водорода на поверхности кластерного иона Nb_n^+ от размера кластера n [11]

2. В наносистемах изменяются **закономерности** протекания гетерогенных химических реакций [3, 16, 27, 38, 54]. Кинетика реакций в наномасштабных системах с ограниченной геометрией отличается от классической, которая не учитывает флуктуаций концентрации реагирующих частиц. Образованиям с небольшим числом взаимодействующих молекул свойственны относительно большие колебания в числе реагентов. Это обстоятельство приводит к несовпадению во времени изменений концентрации реагентов на поверхности различных по размерам наночастиц и, как следствие, к их разной реакционной способности. Стохастический подход учитывает статистические флуктуации в числе реагирующих частиц и позволяет описывать кинетику реакций в подобных системах.

3. Экспериментальные и теоретические исследования термодинамики малых частиц позволяют утверждать, что размер частицы является переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Размер частицы можно рассматривать как некий эквивалент температуры. Это означает, что для наномасштабных частиц возможны реакции, в которые не вступают вещества, находящиеся в компактном состоянии.

4. В нанодисперсных материалах уменьшается **время достижения максимальной скорости** реакций.

5. Значительно **понижается температура протекания реакций** и **начальная температура взаимодействия.** Например, в двухслойных оксидных гетероструктурах MgO – Nb_2O_5 реакции типа

$$MgO + Nb_2O_5 \rightarrow MgNb_2O_6$$

самопроизвольно протекают при температуре на 800–1000 К ниже, чем подобные реакции между обычными крупнокристаллическими оксидами.

6. В наноструктурах **возможно протекания** некоторых реакций неосуществимых для макроструктур [8, 27, 38, 65]. Наночастицы могут эффективно взаимодействовать с любыми химическими соединениями и простыми веществами, включая инертные газы. В этом смысле для наночастиц нет инертной среды [27, 28, 54, 65].

7. Многие наноматериалы проявляют особые свойства – **самовозгорание и пирофорность** на воздухе. Пирофорность (самовозгорание ниже комнатной температуры) проявляют высокодисперсные металлы, карбиды щелочных металлов, гидриды кремния, бор, белый фосфор, металлорганические соединения и др. Пирофорность зависит не только от размеров нанопорошков, но и от формы, массы и т.д. (крайне нежелательное явление в эксплуатации наноматериалов) [54].

8. Поверхностное натяжение нанокапель и газовых нанопузырьков (на границе с жидкостью) меньше, чем у более крупных объектов.

Особенности химического взаимодействия и свойства малых частиц рассмотрены более подробно в последующих главах 5, 6, 8–10.

3.2.20. Кинетические особенности химических процессов на поверхности наночастиц

Реакции на поверхности имеют первостепенное значение в процессах стабилизации и поведения наночастиц. Для адсорбированных на поверхности наночастиц реагентов химическая реакция не может рассматриваться как процесс в бесконечном объеме с постоянной средней плотностью (концентрацией) молекул. Это связано с тем, что размер поверхности наночастиц мал и сопоставим с размерами частиц (атомов или молекул) реагентов. В подобных системах кинетика бимолекулярной химической реакции является кинетикой в ограниченном объеме и отличается от классической кинетики.

Классическая кинетика не учитывает флуктуаций концентрации реагирующих веществ. Это обстоятельство приводит к различным концентрациям реагентов в различные моменты времени на поверхностях различных по размерам наночастиц. Отсюда их разная, зависящая от размера частицы, реакционная способность.

Уникальные специфические **каталитические свойства** наноматериалов обусловлены размерными квантовыми, топологическими и кинетическими явлениями [27, 38, 54].

Катализ на малых частицах играет исключительно важную роль в промышленной химии. В качестве катализаторов используют как индивидуальные наночастицы, так и в осажденном состоянии на поверхности носителя (цеолиты, силикагель, пемза, стекло и др.) Основное предназначение носителя – сохранять минимальные размеры частиц катализатора и препятствовать их агрегации. Высокую каталитическую активность малых частиц объясняют электронными и геометрическими эффектами.

Первичный электронный эффект. Число частиц в изолированной металлической частице мало, поэтому расстояние между энергетическими уровнями $\delta \sim E_F/N$ (E_F– энергия Ферми; N– число атомов в частице) сравнимо с тепловой энергией k_BT. В пределе, когда $\delta > k_BT$, уровни оказываются дискретными и частица теряет металлические свойства. Каталитическая активность малых металлических частиц начинает проявляться, когда значение δ близко к k_BT. Это позволяет оценить размеры частицы, при котором проявляются каталитические свойства. Для металлов энергия Ферми E_F составляет около 10 эВ, при комнатной температуре примерно 300 К величина $\delta \approx E_F/N$ = 0,025 эВ, поэтому N≈ 400; частица из 400 атомов имеет диаметр примерно 3 нм.

Вторичный электронный эффект обусловлен тем, что в малых частицах велика доля атомов, находящихся на поверхности и имеющих иную электронную конфигурацию по сравнению с атомами, расположенными внутри частицы. Вторичный электронный эффект, имеющий геометрический источник, также приводит к изменению каталитических свойств.

Геометрический фактор катализа связан с соотношением числа атомов, расположенных на поверхности (на гранях), на ребрах и вершинах малой частицы и имеющих различную координацию. Если наиболее каталитически активны атомы в малой координации, тогда каталитическая активность растет с увеличением размера частиц. В другом случае, если каталитически активны атомы, расположенные на гранях и имеющие более высокую ко-

ординацию в сравнении с атомами вершин и ребер, то повышение скорости катализируемой реакции будут обеспечивать более крупные частицы.

Определенную роль в катализе играет носитель, так как атомы катализатора, непосредственно контактирующие с носителем, могут изменить свою электронную структуру вследствие образования связей с носителем. Влияние носителя сравнительно мало для крупных частиц, но увеличивается и становится достаточно заметным по мере уменьшения размера частиц.

Обычно наночастицы проявляют каталитическую активность в очень узком диапазоне размеров. Например, родиевые катализаторы, получаемые разложением кластеров $Rh_6(CO)_{16}$, закрепленных на поверхности дисперсного кремнезема, катализируют реакцию гидрирования бензола только при размере частиц 1,5–1,8 нм, т.е. фактически по отношению к этой реакции каталитически активны лишь кластеры Rh_{12}. Высокая чувствительность каталитической активности к размеру малых частиц подчеркивает важность развития селективных методов получения наночастиц с точностью до 1–2 атомов. Очень узкое распределение наночастиц по размерам нужно не только для катализа, но и для микроэлектроники.

Катализ на малых металлических частицах можно рассматривать как проявление химического размерного эффекта. Как химический размерный эффект можно рассматривать также сдвиг энергии связи 4d– внутреннего уровня Pd в зависимости от размеров частиц палладия. Для частиц палладия размером более 4–5 нм энергия связи $3d_{5/2}$– уровня равна приблизительно 335 эВ, т.е. значению, характерному для металла. Уменьшение размера наночастиц от 4 до 1 нм сопровождается ростом энергии связи 4d–подуровня. Аналогичный сдвиг энергии связи 4f– внутреннего подуровня наблюдается на наночастицах платины.

Наноматериалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов, на 5-6 порядков превосходящей таковую в обычных поликристаллах.

Большинство металлических катализаторов используют в виде частиц, порошкообразных или высокопористых материалов [3, 4, 25, 28, 39, 81, 82].

Каталитическая активность проявляется на дефектах кристаллической поверхности в местах выхода дислокаций, ступенек, изгибов и т.д. Активность центров закономерно изменяется в последовательности: плоская поверхность < ступеньки < изгибы < адсорбированные атомы. Такие поверхностные дефекты создают особые условия для разрыва существующих и формированию новых химических связей.

Литература

1. Feinman R. P. Miniaturization / Ed/ by A. Gilbert. – New York.: Reinhold, 1961. – P. 282–296.
2. Фейнман. Р. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // Химия и жизнь. –2002. – №12. – С.20–26.
3. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. – М.: Техносфера, 2010. –352 с.
4. Jellinek. J., Goldberg A. On the temperature, equipartition, degrees of freedom? Endfinite size effects: applicationstu aluminium clusters. J. Chem. Phys., –2000, V.113. – p. 2570.
5. Суздалев И.П.. Нанотехнология: физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 593 с.
6. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496с.
7. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2008. – 368с.
8. Суздалев И.П. Размерные эффекты и межкластерные взаимодействия // Журнал общей химии. – 2002.– Т. 72, вып.4. – С.591–610.
9. Берри Р.С., Смирнов Б.М. Фазовые переходы в кластерах различных типов // Успехи физических наук.– 2009 – Т.179, №2. – С.147–177.
10. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. – М.: Наука, 2003. – 327с.
11. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Свойства кластерных ионов // Успехи физических наук. – 1989. – Т.159, в.1. – С.45-81.
12. Фон Клитцинг К. Квантовый эффект Холла: Нобелевские лекции по физике // Успехи физических наук. – 1986. –Т.150, №1. – С. 107–111.
13. Воронов В.К., Подоплелов А.В. Современная физика. Учебное пособие. – М., КомКнига, – 2005, 512 с.

14. Физический энциклопедический словарь. М.: – Большая Российская энциклопедия, 1995. 928 с.
15. Лифшиц В.Г., Репинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. Владивосток: Дальнаука. 2003. 704 с.
16. Корольков Д.В. Активация малых молекул кластерными комплексами // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6, в. 1. – С.49–55
17. Perez A., Melinon P., Lerme J., Brevet P.F. Cluster and Colloids // Nanoscience, Part II. – Springerlink. – 2007.
18. Buffat P., Borel J.P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. – 1976. – V.A13. – P. 2287 – 2298.
19. Нагаев Э.Л. Малые металлические частицы // Успехи физических наук. – 1992. Т. 162, № 9. – С. 49–124.
20. Гамарник М.Я., Сидорин Ю.Ю. Изменение параметров элементарной ячейки в высокодисперсных порошках платины // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1990. – № 4. – С. 124–129
21. Nepijko S., Pippel E., Waltersdorf J. Dependence of lattice parameter on particle size // Phys. Stat. Solidi.A – 1980. – V.61. – P.469–475.
22. Perdew J. Energetics of charged metallic particles: From atom to bulk solid // Phys. Rev. B. – 1988. –V.37. – P.6175 – 6180.
23. Борзяк П.Г., Катрич Г.А., Самойлов В.С. Диспергированные металлические пленки. – Киев: ИФ АН УССР, 1976. – С.90
24. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.– 264 с.
25. Моиссев И.И., Варгафтик М.Н. Кластеры и коллоидные металлы в катализе //Журнал общей химии. – 2002. – Т.72., в.4. – С. 550–560.
26. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: учебное пособие – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 431 с.
27. Сергеев, Г. Б. Нанохимия: Учебное пособие (2-е изд). – М.: КДУ, – 2007. – 336с.
28. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ. 2009. – 416 с.
29. Фраерман А.А. Магнитные состояния и транспортные свойства ферромагнитных наноструктур. // Успехи физических наук. – 2012. – Т.182. №. 12. – С.1345–1351.
30. Хёрд К.М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах // Успехи физических наук. – 1984. – Т.142. №. 2. – С.231–255.
31. Заводинский В.Г. Квантово-механическое исследование упругих свойств наночастиц и процессов их агломерации // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №11–12. – С. 106–110.
32. Наноструктурированные материалы / Под ред. Р. Ханника, А. Хилл. – М.: Техносфера, 2009.– 488 с.
33. Петрий О.А., Цирлина Г.А. Размерные эффекты в электрохимии // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 330 – 344
34. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. – 2005. – Т.74, в. 6. – С. 539 – 569.
35. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. – М.: МГУ: Наука, 2006.– 400с.
36. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. – М.: Бином, 2006. – 309с.
37. РемпельА.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т.76 (5). – С.474–500.
38. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология: Учеб. пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 325 с.
39. Иванов В.К. Электронные свойства металлических кластеров // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – Т.5, в.8. – С. 97–102.
40. Фролов В.Д., Пименов С.М., Конов В.И., Лубнин Е.Н. Размерный эффект в работе выхода электронов // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №11–12. – С.102– 106.
41. Лахно В.Д. Кластеры в физике, химии, биологии. – Ижевск, изд-во РХД, 2001. – 256 с.
42. Оура К., Лифшиц В.Г., Саркнин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности / Пер. с англ. под ред. Сергиенко В.И. – М.: Наука, 2006.– 490 с.
43. Клеман М., Лаврентович О.Д. Основы физики частично упорядоченных сред: жидкие кристаллы, фрактальные структуры, полимеры и биологические объекты. – М.: Физматлит, 2007. – 680 с.
44. Андриевский Р.А., Хачоян А.В. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико–химических свойствах консолидированных наноматериалов. Рос. Хим. журн. – 2009. – Т.54, № 2. – С.4–14.
45. Меснянкин С.Ю., Викулов А.Г., Викулов Д.Г. Современный взгляд на проблемы теплового контактирования твердых тел // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №9. – С.945–970.
46. Faraday M. Experimental relations of gold (end other metals) to light. Philos. Trans. Roy. Soc. London. – 1857. – V.147. – p. 145–181.
47. Делоне Н.Б. Туннельный эффект // Соросовский образовательный журнал. – 2000. –Т. 6, № 1. – С. 15.

48. Алферов Ж.И. Двойные гетероструктуры: концепции и применении в физике, электронике и технологии // Успехи физических наук. – 2002. – Т.172, № 9. – С. 1072–1086.

49. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Рос. Хим. Журнал. – 2000. – Т.44 (6). – С.23 – 31.

50. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е. Строение нанодисперсных частиц. II. Магические числа наночастиц диоксида циркония // Физика и химия стекла. – 2002. Т.28. №1. – С.66 – 73.

51. Алесковский В.Б., Информация как фактор самоорганизации и организации вещества // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72, вып.4. – С.611–616.

52. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Л., Бондаренко Г.В. Дальнодействие химического взаимодействия в твердофазнос синтезе: эффект Киркендаля и твердофазные реакции в Cu/β-CuZn и Cu/Fe/β-CuZn пленочных системах // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т.91, в. 11. – С.734–738.

53. Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ. в 2 т. –М.: ИКЦ «Академкнига». – 2007. – Т.1. –2007.– 480 с. – Т.2. – 2007. – 888с.

54. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.

55. Климов В.В. Наноплазмоника. – М. Физматлит, 2009. – 480 с.

56. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии: учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: ИЦ Академия, 2006. – 240с.

57. Лидоренко Н.С., Чижик С.П., Гладких Н.Т. и др. Размерный вакансионный эффект в теории гомогенного зародышеобразования // Изв. АН СССР. Металлы. –1982. № 1. – С. 80–81.

58. РемпельА.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т.76 (5). – С.474–500.

59. Кеттерле В. Когда атомы ведут себя как волны. Бозе–эйнштейновская конденсация и атомный лазер // Успехи физических наук. – 2003. –Т.173, №14. – С. 1339–1358.

60. Мелихов И.В. Эволюционный подход к созданию наноструктур // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2010. – Т.1, №.1. – С. 148–156.

61. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, № 4. – С.337–358.

62. Андриевский Р.А. Основные проблемы структурного материаловедения. Нанотехнологии: наука и производство. – 2009. – №2(3). – С.3–6.

63. Суздалев И.П., Максимов Ю.В. и др. Магнитные свойства ультрамалых кластеров оксидов железа в полимерной матрице // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №11–12. – С. 143–148.

64. Вонсовский С.В. Магнетизм.– М.: Наука, 1971. – 1032 с.

65. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. – 2009. – Т.78. № 9. – С. 867 – 888.

66. Макаров Г.Н. Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью // Успехи физических наук. – 2006. – Т.176, №2. – С.121 –174.

67. Макаров Г.Н. Кластерная температура. Методы ее измерения и стабилизации // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, №4. – С.337 –376.

68. Halperin W.P. Quantum size effect in metal particles // Rev. Mod. Phys. – 1986. – Vol. 58, № 3.– P.533–606.

69. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. – М.: Мир, 1998. – 348 с.

70. Ферт А. Происхождение, развитие и перспективы спинтроники // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, №. 12. – С.1336–1348.

71. Кусраев Е.Г. Спиновые явления в полупроводниках: физика и приложения // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, №. 7. – С.759–773.

72. Тарасенко С.А. Спиновые фототоки в полупроводниках // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180. №. 7. – С.773–780.

73. Волков Н.С. Спинтроника: магнитные туннельные структуры на основе манганатов // Успехи физических наук. – 2012. – Т.182, №. 3. – С.263–285.

74. Евдокимов Ю.М., Салянов В.И., Семёнов С.В., Скуридин С.Г. Жидкокристаллические дисперсии и наноконструкции ДНК. – М.: Радиотехника, 2008. – 296с.

75. Зенгер В. Принципы организации нуклеиновых кислот / Под ред. В.К. Вайнштейна. – М.: Наука, 1987. – 207с.

76. Вайскопф В. Физика в двадцатом столетии. – М.: Атомиздат, 1977. – 272 с.

77. Бражкин В.В. Межчастичное взаимодействие в конденсированных средах: элементы «более равные, чем другие» // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №4. – С. 393 – 401.

78. Минкин В.И. Фотоконтролируемые молекулярные переключатели на основе бистабильных стереоциклических органических и координационных соединений // Успехи химии. – 2013. – Т.82, в.1. – С. 3–26.

79. Алдошин С.М., Зенчук А.И., Фельдман Э.Б., Юрищев М.А. На пути к созданию материалов для квантовых компьютеров // Успехи химии. – 2012. – Т.81, в.2. – С.91–104.

80. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии / Пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина.– М.: Техносфера, – 2004. (2006, 2008, 2009). –328с.

81. Roduner E. Size matters: Why nanomaterials are different // Chem. Soc. Rev. – 2006. –V.35. – P.583–592.
82. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. – Киев: Наукова думка, 1985. – 248 с.
83. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986. – 660 с.
84. Гамарник М.Я. Размерный эффект в кварце. // ДАН Укр. ССР Сер.Б. (математическая) – 1982, №4. – С.6–8.
85. Астапенко В.А. Физические основы фотоники.– М.: МФТИ, 2005. –104 с.
86. Inoue K., Ohtaka K. Photonic Crystals: Physics, fabrication and applications // Springer Series in Optical Sciences, 2004. –320 p.
87. Ларкин А.И., Юу Ф.Т.С. Когерентная фотоника. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 319 с.
88. Нанотехнологии в электронике. Под ред. Чаплыгина Ю.А. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
89. Андриевский Р.А.. Глезер А.М., Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления. // ФММ.–1999. – Т.88, №1. – С.50–73. II. Механические м физические свойства // ФММ.–2000. – Т.80, №1. –С.91–112.
90. Андриевский Р.А. Металлические нано-и микростекла: новые подходы в структурном материаловедении // Успехи физических наук. – 2013. – Т.183, в. 3. – С.277–285.
91. Samoylovich M., Talis A. Steiner systems (t-(υ, k, λ) schemes, end speciel features of the nanostructures symmetry description // J. Eur. Cer. Sos. – 2007. – V. 27. – P. 993–999.
92. Баклицкая О. Нобелевские премии 2007 г. Гигантское магнетосопротивление – триумф фундаментальной науки // Наука и жизнь. 2007. № 11. –www.nkj.ru/archve/articles/12042/
93. Горбенко О.Ю., Босак А.А. Магнетосопротивление манганитов в слабых магнитных полях и его применение // Сенсор. – 2002. – №2. – С. 28–44.
94. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск.: Наука, 1999.– 470 с.
95. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
96. Рempель А.А. Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах // Успехи физических наук. –1996. – Т.166, №1. – С. 33–62.
97. Рит М. Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 160 с.

Глава 4.
ПРИНЦИПЫ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НАНООБЪЕКТОВ

Наномир поражает многообразием структурных форм наночастиц и их агрегаций. Существенно, что строение многих из них не сводится к малым и искаженным фрагментам идеальных кристаллов, двойникованию отдельных кристаллитов. Зачастую это непривычные с точки зрения классической кристаллографии и физики твердого тела структуры. Укажем хотя бы на необычные плотные упаковки в малых кластерах, экзотические некристаллические спиральные структуры, луковичные структуры, наночастицы в форме колес, неоднородные наночастицы с когерентными границами раздела и особым типом упорядочения – так называемые частицы – «кентавры». На рис. 4.1 показаны качественные схемы строения двух необычных с точки зрения своей структурной организации кластеров – сферический кластерный анион $\{Mo_{72}{}^{VI}Mo_{60}{}^{V}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}\}^{42-}$, который известен также как неорганический суперфуллерен или кеплерат и кольцеобразный кластерный анион $\{Mo_{126}{}^{VI}Mo_{28}{}^{V}O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}\}^{14-}\}$ [1].

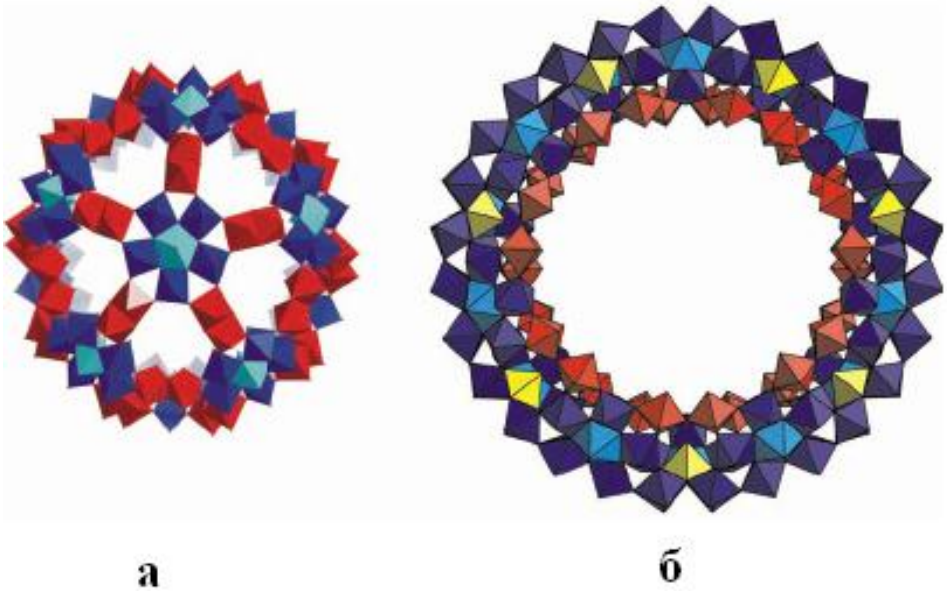


Рис.4.1. Сферический кластер $\{Mo_{132}\}$ (а) и кольцеобразный $\{Mo_{154}\}$ (б) в полиэдрическом представлении [1]

Поэтому важно при рассмотрении вопросов физики и химии наноматериалов опираться на общие принципы структурной организации нанообъектов. Некоторые принципы, сформулированные в результате обобщения известного экспериментального материала, приведены в этой главе.

4.1. Метрический принцип

Все структурное многообразие наноматериалов описывается тремя типами геометрий постоянной кривизны – Евклида, Лобачевского и Римана.

В.И. Вернадский писал: «Мы сейчас имеем право допустить в пространстве, в котором мы живем, проявление геометрических свойств, отвечающих всем трем формам геометрии – Евклида, Лобачевского и Римана. Правильно ли будет это заключение, логически вполне неоспоримое, покажет дальнейшее исследование» [2, стр.21]. Научная мысль с давних времен допускала существование в окружающей нас реальности проявления неевклидовых геометрий. Это хорошо понимал и сам Евклид, отделивший постулат парал-

лельности линий от других аксиом. Трудами Н. И. Лобачевского, А. Пуанкаре, А. Эйнштейна и многих других ученых созданы основания поиска проявлений неевклидовости пространства в физической среде, в химических и биологических структурах.

4.1.1. Эйлерова характеристика клеточного комплекса

Эйлерова характеристика конечного клеточного комплекса χ рассчитывается по формуле

$$\chi = \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \alpha_i ,$$

где α_i – число i-мерных клеток комплекса. Эйлерова характеристика не зависит от способа разбиения пространства на клетки и является топологическим инвариантом. Эта характеристика названа в честь Эйлера, который доказал (1758г.), что число вершин В, ребер Р и граней Г выпуклого многогранника связаны формулой

$$В – Р + Г = 2. \quad (1)$$

В общем случае полиэдрическая решетка, заданная на ориентированной поверхности S, подчиняется теореме Эйлера

$$В – Р + Г = \chi(s) = 2(1–g(s)), \quad (2)$$

где g(s) – число дыр на поверхности, необходимое для того, чтобы она была гомеоморфна S [3,4]. Для сферы g= 0, для тора g= 1, для конфигураций из торов и структур с «отростками», показанных на рис.4.2 и 4.3 g= 2.

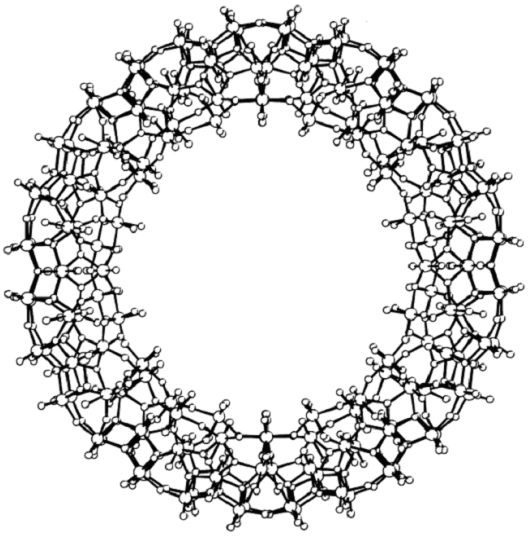


Рис. 4.2. Гигантский тороидальный супрамолекулярный кластер («большое колесо»), содержащий 700 тяжелых атомов (154 атома молибдена, 532 атома кислорода, 14 атомов азота) и имеющий молекулярную массу 24000 [5]

Рис.4.3. Необычные конструкции из торов [6]

Поверхность любого выпуклого многогранника гомеоморфна сфере: если o произвольная внутренняя точка многогранника, а S – сфера с центром в o, содержащая внутри себя этот многогранник, то проекция поверхности многогранника на сферу S из центра o пред-

ставляет собой искомый гомеоморфизм. Положительное (отрицательное) значение χ определяет положительную (отрицательную) кривизну структуры, заданной на S. Поверхность является ориентированной, когда она имеет две стороны, и неориентированной, если одну сторону (например, лента Мебиуса).

4.1.2. Кривизна поверхности

Кривизна поверхности характеризует отклонение поверхности от плоскости. Рассмотрим точку М на кривой АВ (рис. 4.4а). Отклонение дуги ММ` кривой АВ от касательной $К_1К_2$ в точке М можно охарактеризовать с помощью средней кривизны $К_{ср.}$ этой дуги, равной отношению величины угла $\alpha$ между касательными в точках М и М` к длине Δs дуги ММ`

$$К_{ср.} = \alpha/\Delta s.$$

Для дуги окружности $К_{ср.}$ равна обратной величине радиуса окружности. С уменьшением радиуса увеличивается искривленность дуги.

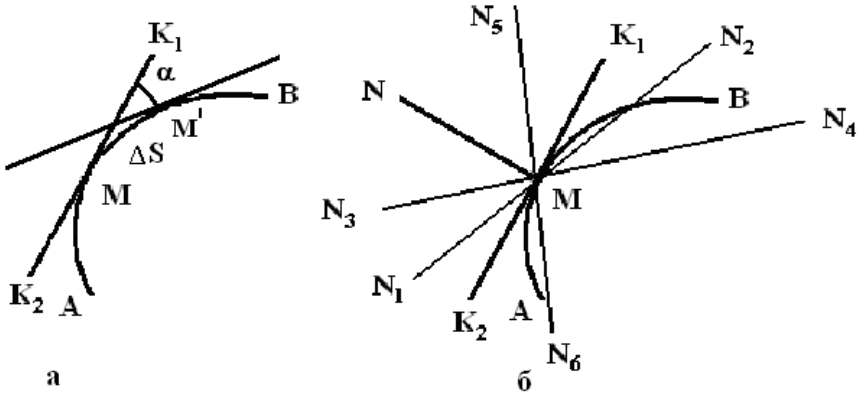


Рис. 4.4. Касательная (а) и нормальные сечения поверхности в точке М (б)

Пусть $К_1К_2$ – касательная к этой кривой в точке М, а NM – нормаль (рис. 4.4б). Через нормаль в точке М проведем всевозможные плоскости N_1N_2, N_3N_4, N_5N_6. Сечения поверхности этими плоскостями называются нормальными, а кривизны нормальных сечений в точке М – нормальными кривизнами поверхности в данной точке. Максимальная и минимальная из нормальных кривизн в данной точке М именуются главными кривизнами. Если $к_1$ и $к_2$ главные кривизны, то величины К: $K = k_1k_2$ и Н:$H = (1/2)(k_1+k_2)$ называются соответственно гауссовой кривизной и средней кривизной поверхности в точке М. Они определяются для каждой точки на поверхности. Поверхность S(p) – плоскость, если K(p)=0; поверхность S(p) называют минимальной, если H(p)=0 для каждой точки $p \in S$. Формы, образуемые мыльными пленками, являются минимальными поверхностями.

Интеграл от гауссовой кривизны всей поверхности связан с эйлеровой характеристикой поверхности χ(s) (теорема Гаусса-Бонне) следующим образом

$$\int_S KdS = 2\pi\chi(S)$$

Эта теорема относится к ориентированным поверхностям. В случае не ориентированных поверхностей эйлерова характеристика определяется выражением

$$\chi(s) = 2–g(S). \qquad (3)$$

Топологическая классификация искривленных поверхностей в неевклидовых пространствах была предложена Шварцем много лет назад.

Разным типам геометрий соответствуют следующие простейшие структуры. Такими структурами являются, в частности, платоновы и архимедовы многогранники.

Платоновы многогранники – это многогранники с одним типом правильных граней. Существует только пять правильных выпуклых многогранников – это тетраэдр, куб, октаэдр, додекаэдр и икосаэдр (рис. 4.5.)

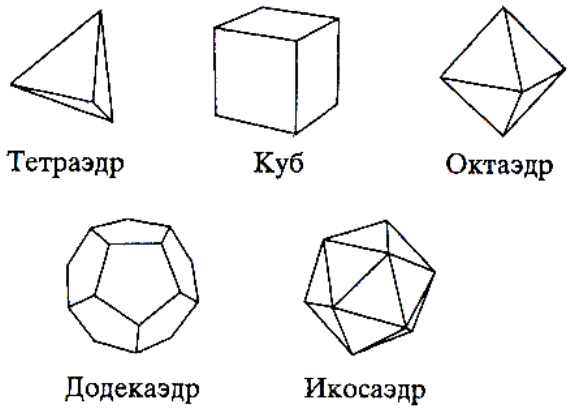


Рис. 4.5. Многогранники Платона

Только эти правильные трехмерные тела могут быть собраны из двумерных фигур одного типа.

Архимедовы многогранники – полуправильные выпуклые многогранники, все грани которых являются правильными многоугольниками (рис. 4.6). Таких многогранников существует 13 типов.

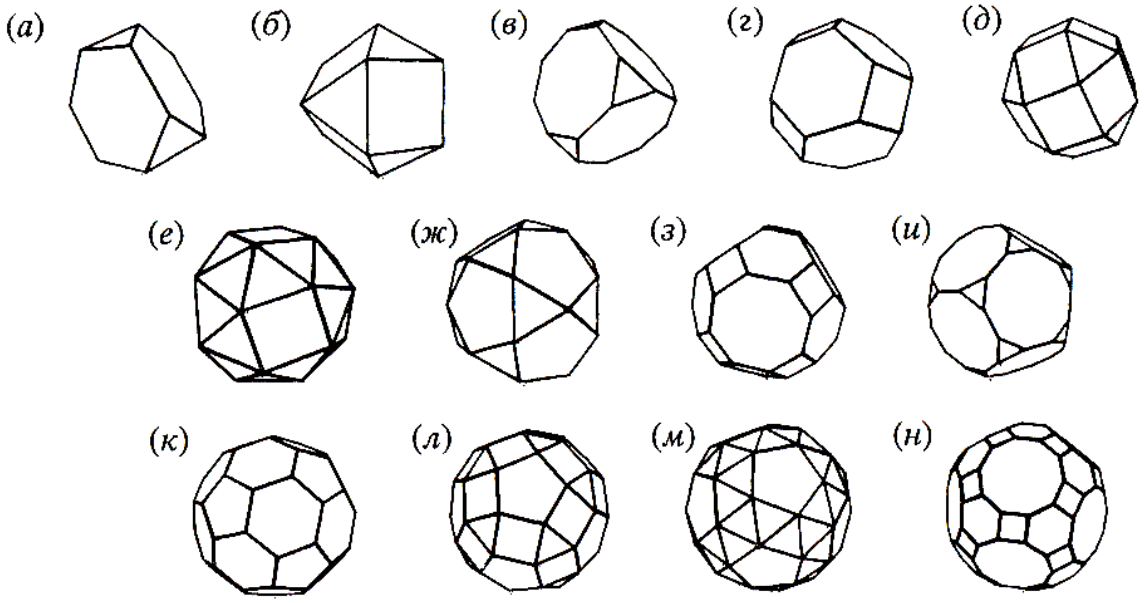


Рис. 4.6. Многогранники Архимеда, собранные путем комбинации двух или более различных двумерных фигур:
а) усеченный тетраэдр, б) кубооктаэдр, в) усеченный гексаэдр, г) усеченный октаэдр, д) ромбокубооктаэдр, (фуллерен C_{60}), е) курносый куб, ж) икосододекаэдр, з) ромбоусеченный кубооктаэдр, и) усеченный додекаэдр, к) усеченный икосаэдр, л) ромбоикосододекаэдр, м) курносый додекаэдр, н) ромбоусеченный икосододекаэдр

В трехмерном пространстве в зависимости от значения Ксуществуют три типа геометрии (рис. 4.7):

– **евклидова(K= 0**, k_1= 0 и k_2= 0, сумма углов треугольника равна 180°);

– **сферическая**, или эллиптическая **(K>0**, поверхность искривляется одинаково с обеих сторон, сумма углов треугольника больше 180°);

– **гиперболическая(K<0**, общая кривизна меняет знак, поверхность имеет седловидный характер, сумма углов треугольника меньше 180°).

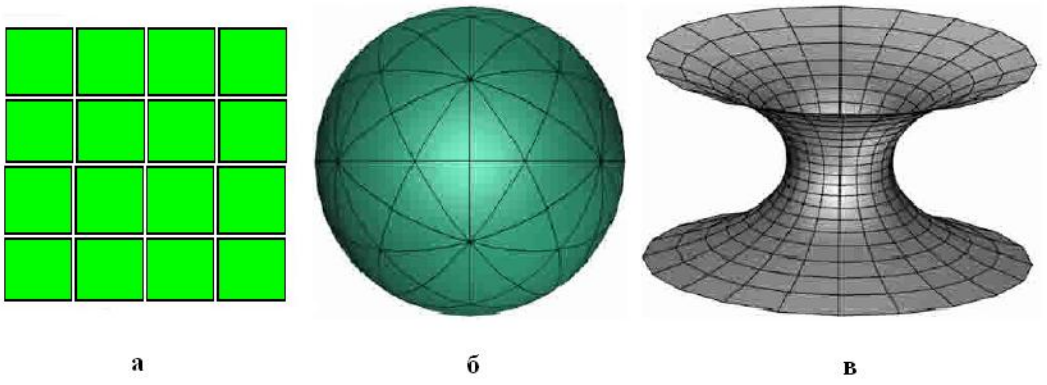


Рис. 4.7. Геометрические объекты, соответствующие трем типам геометрий: евклидовой (а), сферической (б), гиперболической (в)

Разным типам геометрий соответствуют следующие топологические типы структур:

K>0 сферы: фуллерены. Фуллерены – аллотропные модификации углерода (наряду с алмазом, графитом, карбином и поликумуленом). Простейший из фуллеренов – кластер, имеющий сферическую симметрию и состоящий из 60-ти углеродных атомов. Наглядным образом его структуры является футбольный мяч. Все атомы углерода в молекуле–кластере идентичны и располагаются по вершинам сферических пяти- и шестиугольников таким образом, чтобы пятиугольники не имели общих ребер.

K= 0 плоскости или цилиндры, если H= 0: нанотрубы.

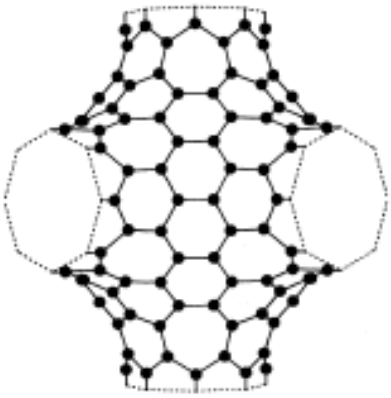


Рис. 4.8. Шварцит. Так называемая P216 структура [7]

K<0 седловые структуры: шварциты. Поверхности отрицательной кривизны принадлежат минимальным поверхностям, которые и являются моделями подобных структур (рис. 4.8)

4.1.3. Следствия формулы Эйлера для выпуклых многогранников

Будем называть степенью вершины многогранника число выходящих из нее ребер. Степень каждой вершины не меньше трех. Обозначимчерез B_iчисловершинстепени i. Тогда

$$B = \sum_{i}^{m} B_i \ . \qquad (4)$$

Здесь m – максимальная степень вершины и $B_1 = B_2 = 0$. Поэтому i≥ 3. Обозначим через Γ_i число i-угольных граней многогранника (i = 3, 4, …). Тогда

$$\Gamma = \sum_{i} \Gamma_i \ . \qquad (5)$$

Суммируя ребра по всем вершинам и учитывая при этом, что каждое ребро соединяет две вершины, получаем

$$2P=3B_3 + 4B_4 + 5B_5 \ \ldots= \sum_i iB_i \text{ , } i\geq 3. \qquad (6)$$

Суммируя ребра по всем граням и учитывая, что каждое ребро принадлежит границам двух граней, имеем

$$2P=3\Gamma_3 + 4\Gamma_4 + 5\Gamma_5 \ \ldots= \sum_i i\Gamma_i \text{ , } i\geq 3. \qquad (7)$$

Так как из каждой вершины выходит не меньше трех граней, то

$$3\Gamma \leq 3B_3 + 4B_4 + 5B_5 \ \ldots= \sum_i iB_i \text{ , } i\geq 3. \qquad (8)$$

Поскольку каждая грань имеет не менее трех вершин, то получим

$$3B \leq 3\Gamma_3 + 4\Gamma_4 + 5\Gamma_5 \ \ldots= \sum_i i\Gamma_i \text{ , } i\geq 3. \qquad (9)$$

Из выражений (2), (9) и (7) следует

$$6\sum_i \Gamma_i - \sum_i i\Gamma_i = 12(1\text{-}g(s)),$$

или

$$\sum_i (6-i)\Gamma_i = 12(1-g) \text{ , } i\geq 3. \qquad (10)$$

Уравнение (10) устанавливает связь между числом возможных многогранников на поверхности с данным g.

Остановимся на случае g = 0. Из (10) сразу же получаются Платоновы многогранники – многогранники с одним типом правильных граней (без учета дуальности куба и октаэдра, додекаэдра и икосаэдра):

i=3: $3\Gamma_3=12$, $\Gamma_3=4$, тетраэдр;
i=4: $2\Gamma_4=12$, $\Gamma_4=6$, куб;
i=5: $\Gamma_5=12$, додекаэдр.

Интересно, что наименьший фуллерен, состоящий из пятиугольных граней должен содержать 12 граней (колец), при этом число вершин можно определить из уравнения (9): $3B = 5\Gamma_5 = 20$. Простейший фуллерен, содержащий пятиугольные кольца, имеет состав C_{20}. Такая молекула синтезирована [8]. Молекула C_{20} имеет симметрию $\bar{5}\bar{3}m$, кратность точек общего положения (порядок групп автоморфизма) равна 120. Моделью молекулы является пентагон-додекаэдр (рис. 4.9). Все 12 граней многогранника, в вершинах которого располагаются атомы углерода, являются правильными пятиугольниками с длиной стороны около 0.15 нм.

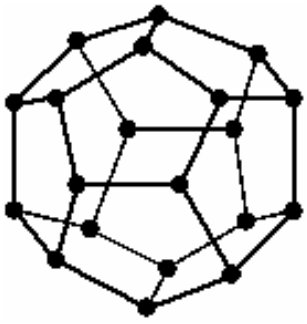


Рис. 4.9. Структура углеродного кластера C_{20}

У многогранника 20 вершин, 30 ребер и 12 граней. Через середины противоположных граней проходят оси $\bar{5}$ (всего таких осей — шесть). В каждой вершине соприкасаются три грани, через противолежащие вершины проходят оси $\bar{3}$. Таких осей — десять, причем можно выбирать по четыре оси таким образом, что они будут располагаться по простран-

ственным диагоналям куба (пентагон-додекаэдр – одна из простых форм кубической сингонии). Через середины противоположных ребер проходят оси 2. Таких осей — пятнадцать. Через все оси симметрии проходят плоскости симметрии многогранника, их пятнадцать. При соединении ближайших вершин друг с другом получаются правильные пятиугольники.

Уравнение (10) для многоугольников с i гранями (i=3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) примет вид

$$3\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5 - \Gamma_7 - 2\Gamma_8 = 12 \qquad (11)$$

Из анализа уравнения (10) следуют важные выводы.

1) Никаких ограничений на число гексагонов (шестиугольников) нет; они генерируют нулевую гауссову кривизну поверхности.

2) Наименьший многогранник, содержащий пяти- и шестиугольные грани (архимедов фуллерен с двумя типами многоугольников), имеет 12 пятиугольных граней. Действительно из неравенства (10) вытекает

$$6(\Gamma_5 + \Gamma_6) - 5\Gamma_5 - 6\Gamma_6 = \Gamma_5 \geq 12.$$

Число гексагонов найдем из уравнения (9)

$$3B = 5\Gamma_5 + 6\Gamma_6 = 60 + 6\Gamma_6. \qquad (12)$$

Если в вершинах многогранника находятся атомы углерода, то для фуллерена C_{60} получим значения Γ_6 и B, допускаемые как целочисленные решения уравнения (12), есть

$$\Gamma_6 = 20 \text{ и } B = 60.$$

Молекулы, подобные фуллеренам, могут образовывать некоторые простые вещества, а также бинарные соединения (рис. 4.10). Теоретически исследованы, например, кластеры кремния и фосфора, первые из которых могут быть устойчивыми, в то время как вторые (с числом атомов от 14 до 60) проявляют тенденцию к разложению [9]

Рис. 4.10. Расчетная геометрия сфероидальных кластеров кремния [9]

Кроме фуллеренов гексагональные и пентагональные кольца могут содержать нанотрубы и онионы. Онионы можно рассматривать как структуры из вставленных друг в друга замкнутых поверхностей. Они экспериментально получены.

3) Из общего уравнения следует, что сферические структуры (g = 0) образуются, когда $\Gamma_5 = 12$, а $\Gamma_4 = \Gamma_7 = \Gamma_8 = 0$.

4) Отрицательная кривизна графенового листа возможна при добавлении к обычным шестичленным циклам семи- или восьмичленных циклов. Для положительной кривизны необходимо добавление пятичленных циклов.

Недавно синтезированы углеродные наноструктуры из графитовых ячеек с отрицательной гауссовой кривизной. [10–12]. Такие новые разновидности углерода были названы шварцитами в честь математика Шварца (H.A. Schwarz), который исследовал периодические минимальные поверхности с такой кривизной. Шварциты – вещества сложной структуры (гораздо более сложной, чем структура фуллерена) с g= 3 или 4 (рис. 4.11).

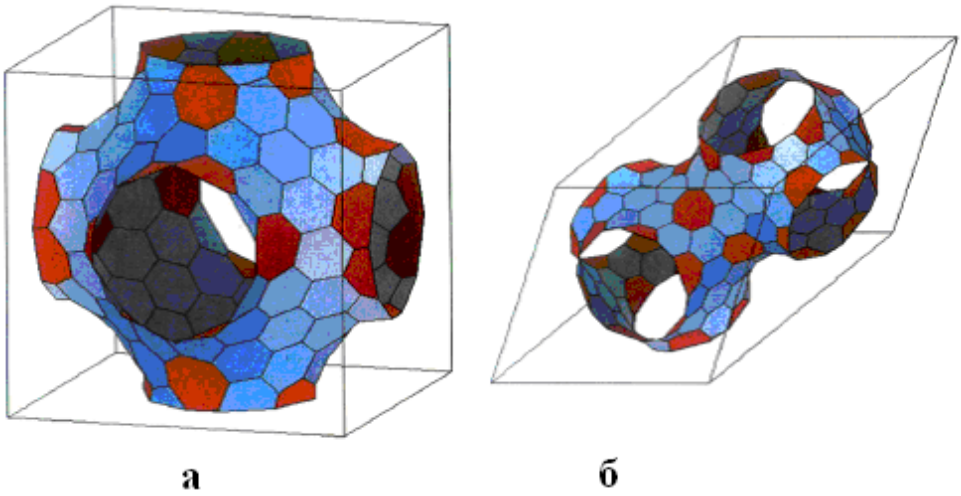


Рис. 4.11. Две новые кристаллические модификации углерода.
Каждая имеет 216 атомов углерода на примитивную ячейку с 80-ю шестичленными циклами (голубой цвет) и 24-я семичленными циклами (красный цвет). Семичленные ячейки могут быть спаренными (а) и изолированными (б). Обе структуры имеют кубические элементарные ячейки с длиной ребра куба 1.57 нм (а) и 2.46 нм (б) [13]

Они содержат семи- или восьмичленные углеродные циклы, которые должны быть менее напряженными и более устойчивыми, чем шестиугольные.

4.1.4. Фрактальные наноструктуры

К фрактальным структурам относятся фрактальные кластеры, высокодисперсные дендритные частицы (дендримеры), рыхлые частицы, получающиеся при агрегации коллоидов или при гелеобразовании, сферолитные частицы в полимерах и т. п. **Дробная метрическая размерность** является фундаментальной особенностью этих объектов и не только характеризует их геометрический образ, но и отражает процессы их образования и эволюции, а также определяет различные свойства. Фрактальная природа объекта может быть выявлена с помощью дифракционных методик.

Фрактальными кластерами являются аэрозольные частицы, которые образуются как в природных процессах (коагуляция частиц дыма, образование микрочастиц льда в облаках и др.), так и в технологических (например, при производстве пигментов, керамических материалов, при лазерном получении тонких пленок и т.д.) [14]. Фрактальные кластеры — сильноразреженные структуры, образующиеся при агрегации малых твердых частиц. Они образуются в результате процессов испарения твердой поверхности и последующей конденсации пара.

Высокая удельная поверхность обеспечивает возможность их активного участия в процессах конденсации, сорбции, катализа и ингибирования химических реакций. Интересны их физические свойства, например, оптические. Фрактальные кластеры сочетают специфику оптического поведения мельчайших сфер (первичных частиц) со свойствами больших частиц, размер которых сравним с длиной волны (например, лазерного излучения). Красивым проявлением таких необычных оптических свойств является видимая глазом флуоресценция, которая наблюдается при облучении агрегатов лазерным импульсом с длиной волны λ=1.06 мкм.

Дендримеры относятся к классу полимерных соединений, молекулы которых имеют большое число разветвлений. Термин «дендример» происходит от греческого: «Dendron» – дерево (рис. 4.12). Само слово применяется для обозначения каскадно-разветвленной цепи (кроны) макромолекулы.

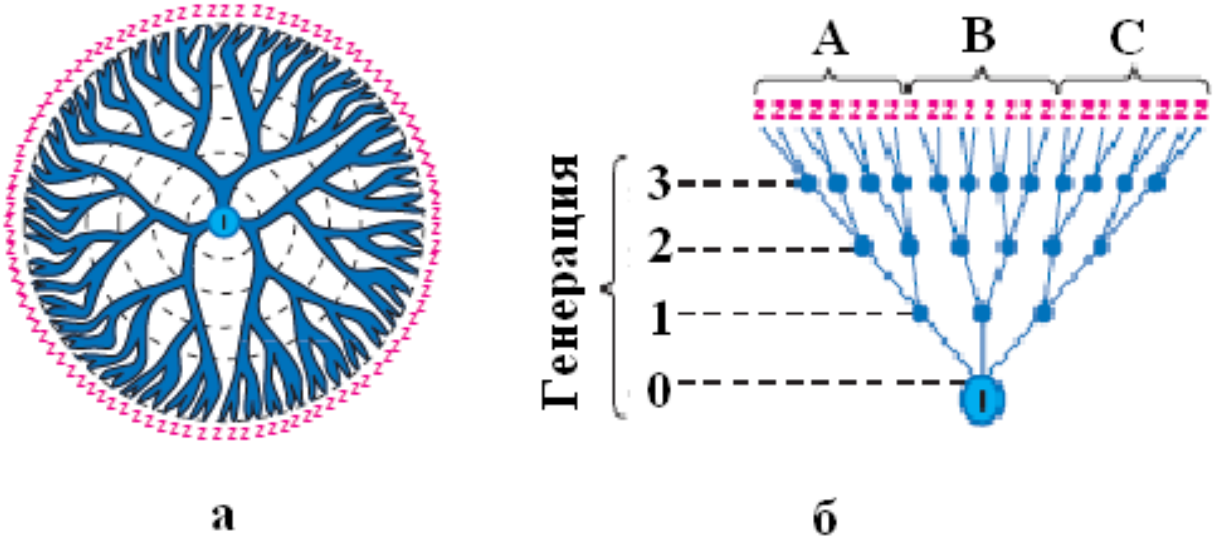


Рис. 4.12. Стилизованное изображение макромолекулы дендримера (а), химический граф (б), относящийся к классу тридендримеров. 1 – ядро, A, B, C – дендроны [15]

При их получении с каждым элементарным актом роста молекулы количество разветвлений увеличивается. К настоящему времени синтезированы моно-, ди-, три- и тетрадендроны. Рост ветвей макромолекулы во всех направлениях равновероятен. Поэтому после 3-4 генераций ветвлений она принимает близкую к сферической форму. В результате, с увеличением молекулярной массы таких соединений изменяются форма и жесткость молекул, что, как правило, сопровождается изменением физико-химических свойств дендримеров, таких как характеристическая вязкость, растворимость, плотность и др. Основными параметрами, определяющими строение и размер макромолекул дендримера, являются индекс ветвления ядра (то есть число дендронов, растущих из ядра макромолекулы), индекс ветвления звеньев – число ветвей, образуемых каждой повторяющейся единицей и число генераций.

Благодаря соприкасающимся «ветвям» разветвленной молекулы, образуются внутренние полости, каналы и поры, в которых могут находиться различные небольшие молекулы, химически не связанные с дендримером. В полости могут вводиться различные лекарственные препараты, что позволяет обеспечивать их длительное лечебное действие. Дендримеры могут также удерживать вещества с радиоактивной меткой, что можно применить для диагностики различных заболеваний. Открывается много и других возможностей применения в биологии, медицине, фармакологии и косметике. Высокая степень функциональности создает возможности для дальнейших превращений молекул дендримеров, к конструированию новых наноразмерных структур (два примера показаны на рис. 4.13 и 4.14), модификации поверхности макромолекул с целью придания им ярко выраженных лиофобных и лиофильных свойств.

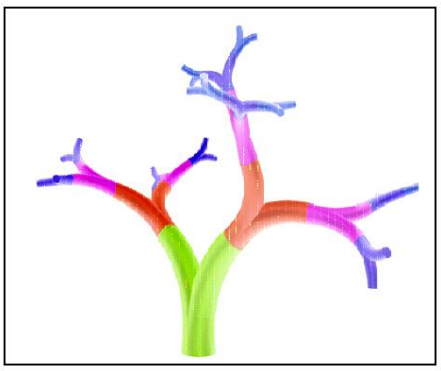


Рис. 4.13. Дендритное дерево, сконструированное из Y-соединений углеродных нанотрубок

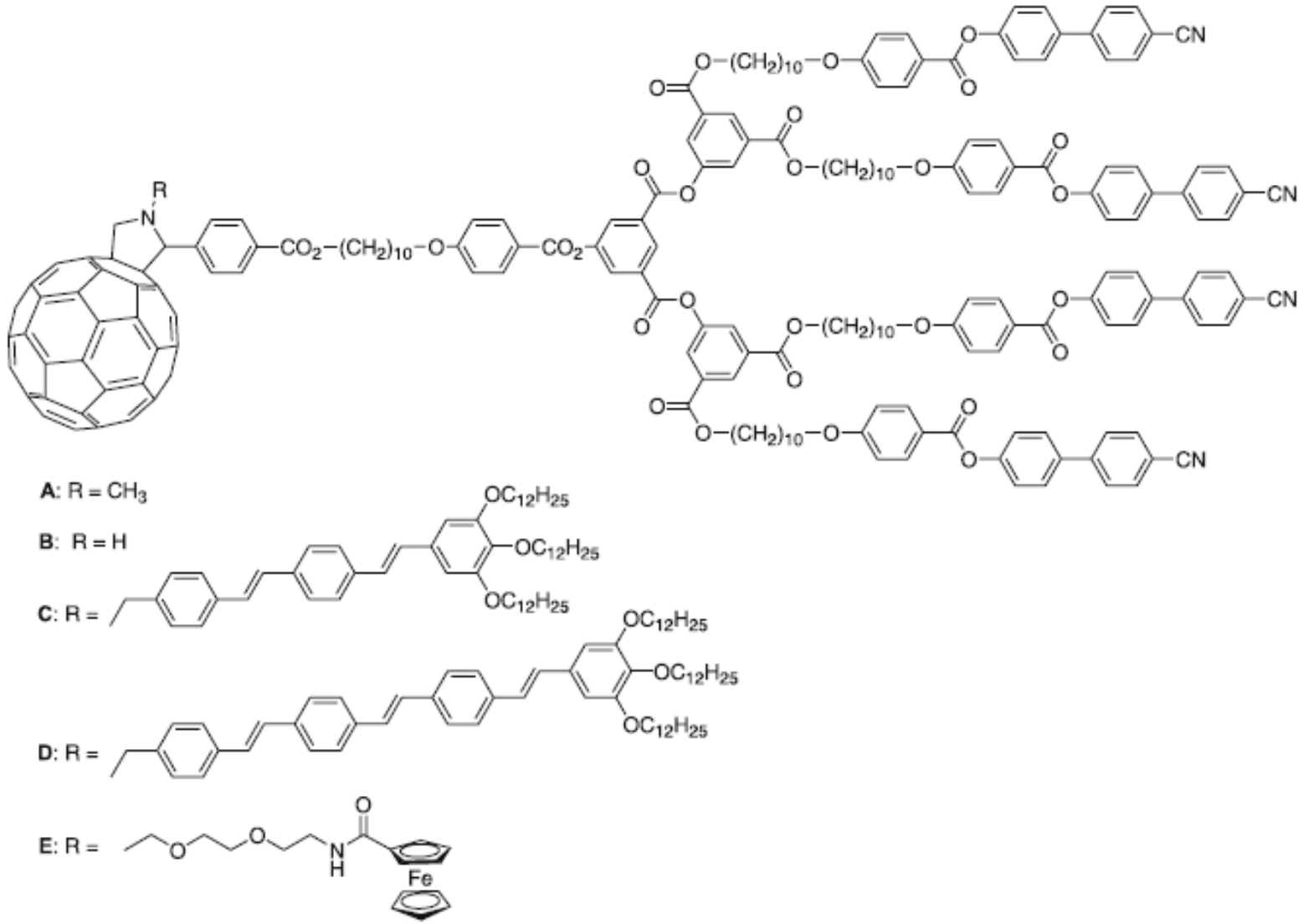


Рис. 4.14. Фуллеренопирролидиновые дендримеры второй генерации с различными группами R [16]

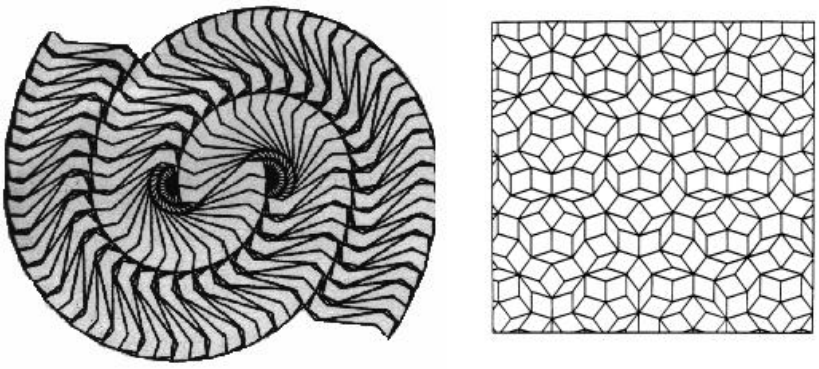
4.2. Принцип допустимости некристаллографических осей симметрии

Трансляционная и поворотная симметрии не всегда уживаются одна с другой. При наличии трансляционной симметрии возможны только оси симметрии, отвечающие поворотам на 180°, 120°, 90° и 60°. Строго математически доказано, что отмеченные порядки осей в том или ином сочетании для кристаллов единственно возможны. Вещества могут иметь самые разнообразные сочетания разрешенных осей симметрии. Например, в то время как хлористый цезий CsCl (простая кубическая решетка) имеет три оси 4-го порядка, четыре оси 3-го порядка и шесть осей 2-го порядка, у кианита Al_2SiO_5 вообще нет осей симметрии.

Других порядков осей симметрии, поворот вокруг которых переводил бы решетку кристалла саму в себя, в классической кристаллографии не существует. Конечно, искусственной огранкой, не согласующейся с внутренней атомной структурой, можно получить и некристаллографические оси симметрии. Например, не может быть оси симметрии, соответствующей повороту на угол $2\pi/5$, то есть, нет кристаллов, которые можно было бы повернуть на угол 72°, совместив его частицы. Запрещены также и оси выше 6-го порядка, так как их существование в кристалле несовместимо с представлением о трансляционной симметрии.

Кроме регулярных разбиений пространства (посредством пяти многогранников Е.С. Федорова: куба, гексагональной призмы, ромбододекаэдра, вытянутого додекаэдра и усеченного октаэдра), приводящих к трансляционной симметрии и соответствующих идеальным кристаллическим решеткам, возможно и нерегулярное разбиение пространства. В этом случае заполнение пространства осуществляется совокупностью правильных и полуправильных архимедовых тел одного или нескольких типов, но без принятого Е.С. Федоровым ограничения по ориентации.

В случае двумерной евклидовой плоскости существует 3 регулярных и 8 полурегулярных (архимедовых) мозаик [17, 18]. На рис. 4.15а показано разбиение Фолдерберга: конгруэнтные девятиугольники плотно заполняют плоскость таким образом, что образуется спираль с двумя полюсами [19]. В паркете Пенроуза, полученном за 10 лет до открытия квазикристаллов, чтобы замостить без пустот и пересечения фигур, требуются два ромба (рис. 4.15б, 4.16а, б). Внутренние углы одного ромба 36° и 144°, а другого – 72° и 108°. В бесконечной мозаике Пенроуза отношение числа одних ромбов к другим равно золотому сечению (1,618…), и, поскольку это число иррациональное, в такой мозаике нельзя выделить элементарную ячейку, которая содержала бы целое число ромбов каждого типа. Замощение обладает осью пятого порядка, то есть переходит само в себя при повороте на 72° вокруг некоторой точки.



а б

Рис. 4.15. Некристаллографическое разбиение пространства [19]):
а – разбиение Фолдерберга, б – паркет Пенроуза

Трехмерное обобщение паркета Пенроуза состоит из двух типов ромбоэдров – острого и тупого – и называется сетью Аммана-Маккея (4.16 в, г). Так же как и в двумерном случае, ромбоэдры не имеют общих внутренних точек и между ними нет промежутков. Заполнение пространства этими ромбоэдрами связано с симметрией икосаэдра и образует регулярный квазикристалл.

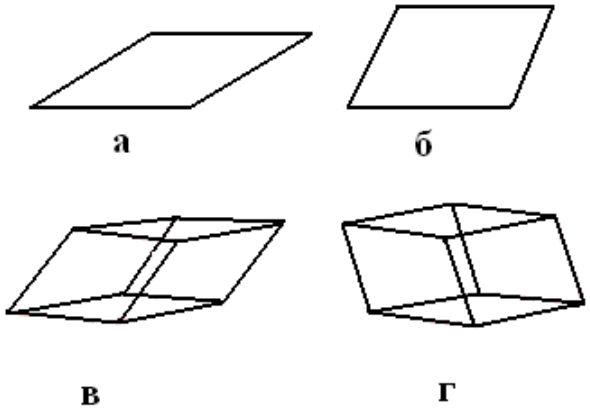


Рис. 4.16. Структурные блоки квазикристаллов:
а – тонкий и толстый ромбы, б – острый и тупой ромбоэдры, составляющие сеть Аммана-Маккея

В 1984 году был обнаружен сплав алюминия с марганцем $Al_{0,86}Mn_{0,14}$, образец которого при быстром охлаждении образовывал структуру, рассеивающую пучок электронов так, что на фотопластинке образовывалась ярко выраженная дифракционная картина с симметрией пятого порядка в расположении дифракционных максимумов. Исследования показали, что в веществе реализовался новый тип порядка, отличный от кристаллографического. Некоторое время спустя были найдены сплавы, симметрия структуры которых характеризовалась осями седьмого, восьмого, десятого, двенадцатого и др., запрещенными для кристаллов. Вещества, строение которых описывается некристаллографическими осями, получили название квазикристаллов.

Структуру некоторых квазикристаллов представляют с помощью икосаэдров. Икосаэдр – это многогранник, имеющий 20 граней, каждая из которых представляет равносторонний треугольник, 12 вершин, 30 ребер (рис. 4.17). Икосаэдр имеет симметрию пятого порядка, в каждой его вершине соединены пять граней. Важно подчеркнуть, что икосаэдрами невозможно упаковать пространство так, чтобы они без зазоров заполнили все пространство. Поэтому они не могут служить элементарными ячейками кристаллов. Но они важны для локального представления структурного упорядочения атомов в квазикристаллах.

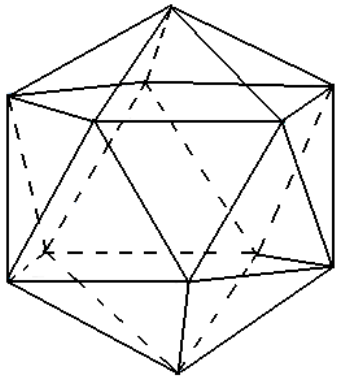


Рис. 4.17. Икосаэдр – правильный многогранник с 12 вершинами

Икосаэдрические фрагменты являются основной структурной единицей не только для некоторых типов квазикристаллов и их кристаллических аппроксимантов. Некристаллографическая псевдоплотная упаковка атомов в форме правильного икосаэдра (икосаэдр Маккея) характерна, например, для гигантских кластеров Pd и других благородных металлов, а также некоторых металлических стеклообразующих сплавов.

Регулярное разбиение сферической поверхности в отличие от плоской или цилиндрической поверхности допускает для плотных упаковок поворотные оси 5-го порядка. Такие группы симметрии приобретают особую важность при анализе структурного многообразия наночастиц, в частности в связи с анализом структуры фуллеренов.

В случае наночастиц реализуются пентагональная и икосаэдрическая симметрия, допустимы оси 7-го и более высокого порядков, неразрешенные классической кристаллографией для кристаллов. Более того, возможны структуры с нецелочисленными осями симметрии [18–21].

Наиболее примечательным примером оси нецелочисленного порядка является ось 30/11, которая определяет спираль Бердийка–Коксетера, составленную из идеальных тетраэдров (рис. 4.18). Возможно, локальная структура воды в биосистемах характеризуется спиралью 30/11 [56].

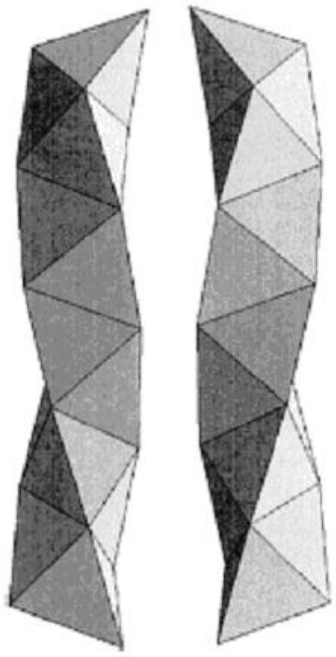


Рис. 4.18. Левая и правая спираль Бердийка–Коксетера [22]

Если в спирали 30/11 вершины взять через одну и соединить их, то возникает спираль 15/4 (причем правовинтовая спираль порождает левовинтовую). Геликоид из правильных икосаэдров, центры которых образуют спираль 15/4, трансформируется в винтовую ось 4_1 из деформированных икосаэдров структуре β–Mn (рис. 4.19).

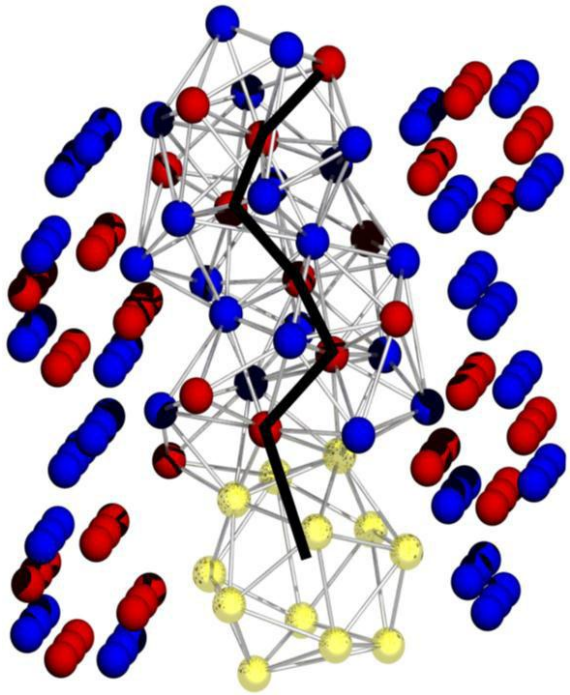


Рис. 4.19. Центры искаженных икосаэдров в структуре β–Mn образуют спираль 15/4, обозначенную черной линией, нижний икосаэдр показан пустым [19]

В строении наночастиц можно выделить фрагменты различной размерности, включая фрактальные. Все эти особенности являются и структурными атрибутами живого вещества. Можно предположить, что модульной инженерией в будущем может быть осуществлено конструирование гибридных структур из живой и неживой материи.

Как видим, поворотная симметрия 5-го порядка, играющая важную роль в квазикристаллах, наиболее ярко проявляется как бы в переходной области между статично неживым и податливо гибким живым миром природы. И вот здесь-то напрашивается мысль о том, что внутреннее строение квазикристаллов служит своеобразным началом движения от застывших кристаллических форм к подвижным животрепещущим структурам. Другими словами, квазикристаллы можно рассматривать как переходную форму от устойчивых и предсказуемых трансляционных конструкций, несущих малый объем информации, к подвижности, к свободному движению, к более информационно насыщенным структурам. Это обстоятельство имеет глубокое философско-познавательное значение и поэтому требует отдельного обсуждения.

4.3. Неевклидовые наноструктуры и живая материя

Развитие методов физико-химического анализа строения вещества, теории конденсированного состояния привело к открытию ошеломляющего многообразия типов структур с неевклидовой геометрией на различных структурных уровнях материи. Неевклидовый характер структурной организации многих наночастиц связывает их со структурами простейших организмов, создает возможность когерентного сопряжения неживой и живой материи [23, 24]. В.И. Вернадский неоднократно отмечал неевклидовый характер пространства живого вещества. На рис. 4.20 приведен пример подобия структурных организаций фуллероидов и радиолярии.

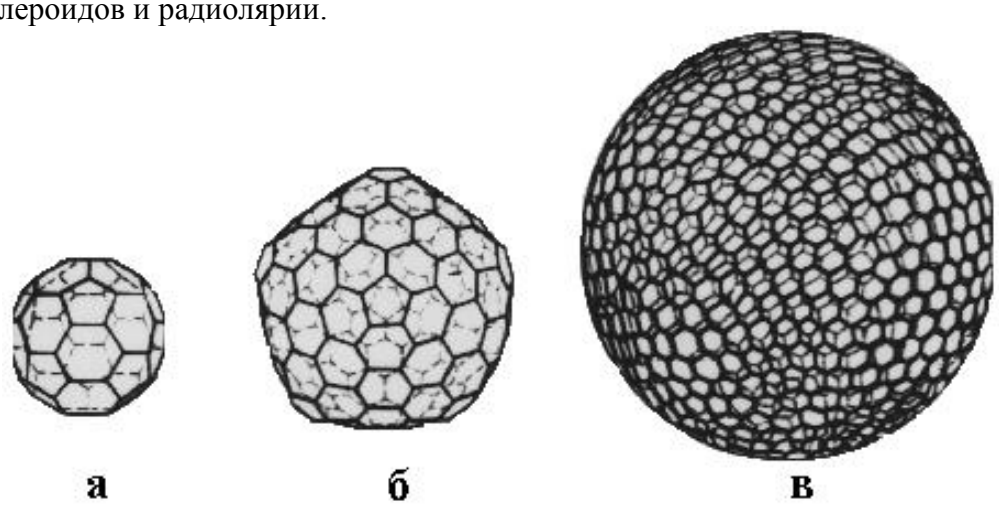


Рис. 4.20. Структурная организация фуллерена (а), гиперфуллерена (б) и радиолярии Aulonia (в)

Появление оси симметрии пятого порядка в некристаллических неорганических веществах приводит к структурам, подобным структурам простейших живых организмов. Для наномира не характерны присущие макроскопическим кристаллам ограничения, накладываемые трансляционной симметрией на многообразие форм. В отличие от мира малых молекул, в наномире существует возможность образования больших молекул, общая симметрия которых отличается от локальной симметрии составляющих их фрагментов. К таким объектам относятся сферические вирусы.

На рис. 4.21 приведено изображение протеиновых субъединиц оболочки вируса ограничения роста томатов в виде икосадельтаэдра.

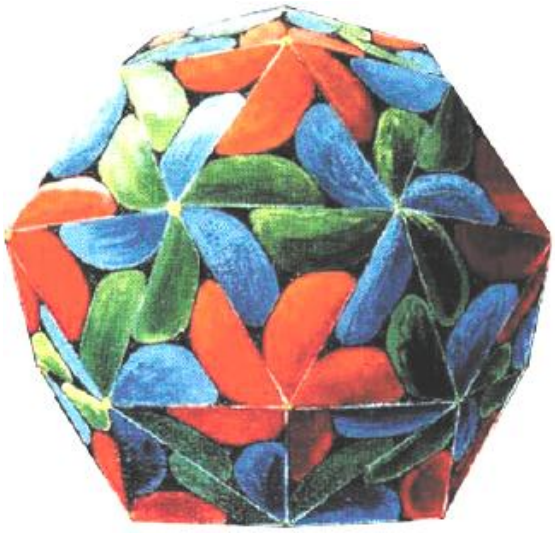


Рис. 4.21. Схематическое изображение икосадельтаэдра (T = 3) – модели топологически идентичных субъединиц оболочки вируса ограничения роста томатов (Tomato Bushy Strnt Virus – TBSV) [25]

Большинство вирусов с так называемым чехлом обладают икосаэдрической симметрией. Это самая подходящая симметрия для конструирования замкнутого чехла. Способ упаковки элементов в структуру с данной симметрией показан на рис. 4.22. Вирусная структура собирается из белковых субъединиц. Субъединицы могут по-разному располагаться относительно друг друга и осей симметрии икосаэдра, образуя три вида упаковочных модулей. Строение вирусов с икосаэдрической симметрией внешне существенно не отличается от строения фуллеренов (рис. 4.22).

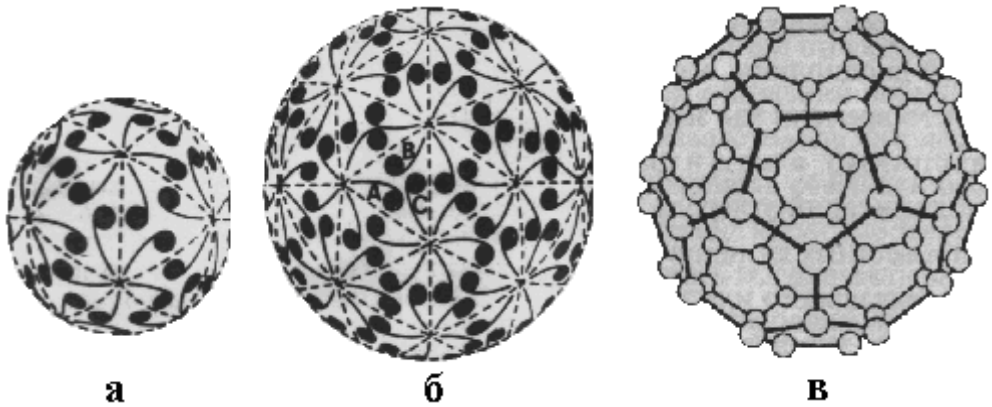


Рис. 4.22. Икосаэдрическая структура вируса, состоящая из 60 субъединиц (они обозначены запятыми) (а, б) и букминстерфуллерен (в)

Кристаллическое состояние вещества всегда мертво. Живой организм как целое никогда не может иметь кристаллическое строение, т.к. дальний трансляционный порядок в упаковке атомами трехмерного пространства полностью исключает возможность саморазвития, обмена веществ, репликации. Необычны неевклидовы структуры со спиральными решетками (рис. 4.23–2.25). Примерами неорганических веществ с такими структурами являются минералы галлуазит, цилиндрит, антигорит, клино-хризолит, асбесты. Строение всех этих неорганических соединений основано на спиралях Архимеда – атомы расположены подобно семечкам в головке подсолнуха. Каждая спираль имеет форму цилиндра. Совокупность цилиндров образует волокнистую структуру всего вещества. Существенно, что волокнистая структура обусловлена не наличием кремнекислородных цепей, а связана с механизмом формирования минералов. Еще в 1930 г. Л. Полинг предсказал, что сложные структурные слои, ограниченные с одной стороны кремнекислородной сеткой, а с другой – слоем, отвечающим гидроксиду магния (брусита), обладают тенденцией к сво-

рачиванию из-за различия размеров кремнекислородной и бруситовых сеток. На рис. 4.23 схематически показаны слои структур этих минералов. Черные треугольники обозначают проекции кремниевых тетраэдров, заштрихованный слой – это гидроксидный слой, в котором каждый катион магния окружен шестью кислородами.

Каждый структурный слой сворачивается в цилиндр с кремнекислородной сеткой на внутренней стороне (рис. 4.23 а, б).

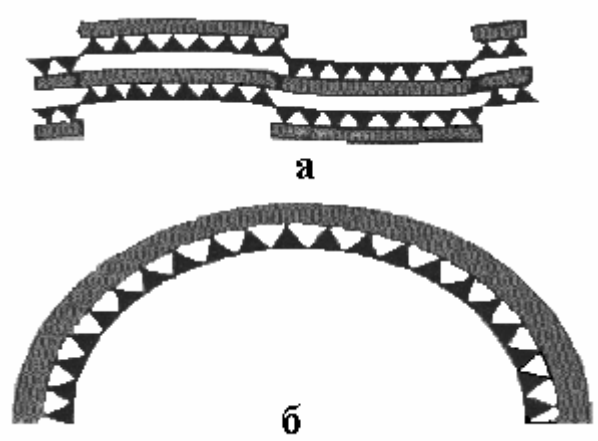


Рис. 4.23. Структуры минералов, составляющих серпентиновую группу (а – антигорит, б – хризотил)

Структура в целом представляет совокупность свернутых слоев, определенным образом наложенных друг на друга (рис. 4.24 а, б, в).

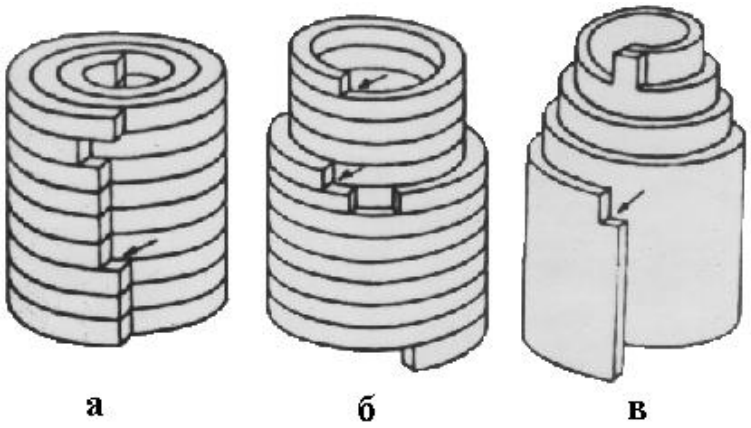


Рис. 4.24. Спиральные решетки с различной архитектурой в минералах галлузите (а), цилиндрите (б), клино–хризотил асбестах (в)

В энделите $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$ механизм формирования неевклидовой (цилиндрической) структуры кристалла обусловлен иной причиной – молекулами воды (рис. 4.25). В процессе дегидратации меняется форма трубок, и при полном удалении воды неевклидовость структуры исчезает.

Цилиндрическую симметрию имеют и нанотрубы. Они состоят из свернутых слоев графита, закрытых с обеих сторон «крышками». Каждую «крышку» образует половина молекулы фуллерена C_{60}. В углеродных нанотрубах «крышки» – элемент, структуры необходимый для погашения механических напряжений. Однако существуют значительные отличия между нанотрубами и структурами минералов, в частности, хризотиловые трубы не имеют «крышек».

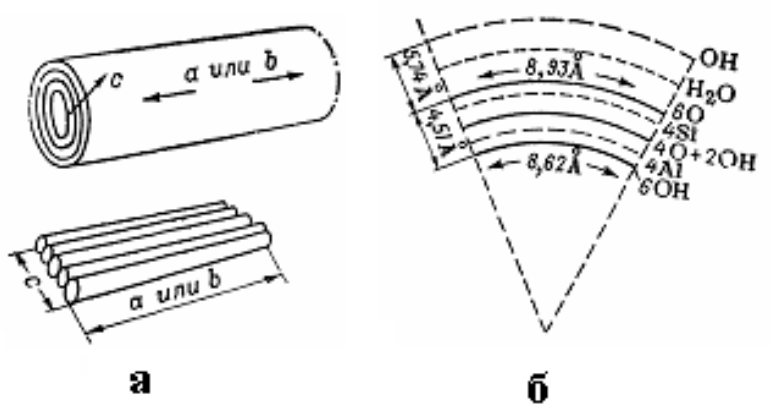


Рис. 4.25. Схема, иллюстрирующая трубчатую форму энделита:
а – трубчатая форма; б – разрез трубки

Отметим аналогию строения неорганических веществ (рис. 4.23–4.25), нанотрубок и структурной организации вируса табачной мозаики (рис. 4.26). Этот вирус, как и другие палочко- и нитевидные вирусы, имеет спиральную структуру. Как видно из рис. 4.26, структуру со спиральной симметрией можно также описать, используя понятие «поверхностная решетка» [26].

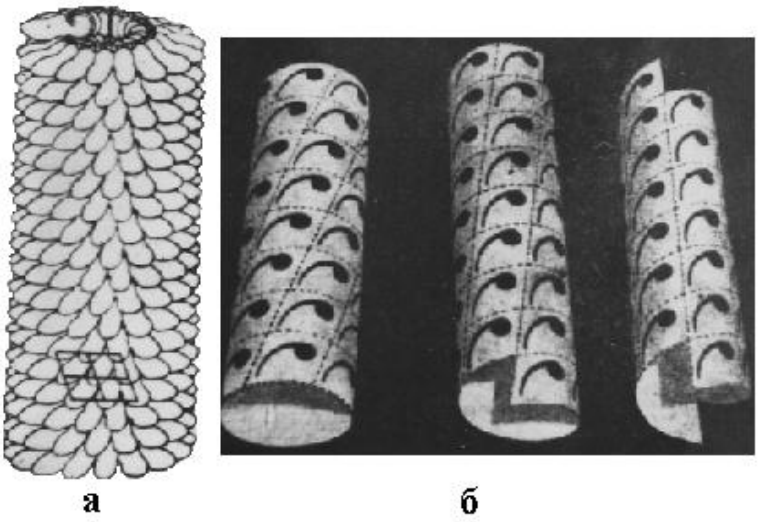


Рис. 4.26. Структурная организация вируса табачной мозаики. Спиральная структура и “поверхностная решетка“ (а) вируса: запятые соответствуют укладке белковых единиц (б)

Спиральная структура образуется из плоской решетки замыканием ее на цилиндр (рис. 4.26а). Оказывается, что структуры с близкими поверхностными решетками могут быть образованы замыканием трубки в спираль с нулевым стартом, двухзаходную или однозаходную спираль. Длинные нитевидные вирусные частицы (подобные волокнам в минералах хризолитах) являются весьма гибкими.

2.4. Модулярный принцип строения наноструктур

Многие структуры можно представить как композицию из нескольких конструкционных модулей (фрагментов, строительных единиц или структурных блоков), различающихся их комбинациями, распределением и стыковкой. Под модулем будем понимать минимальный ансамбль атомов, ионов или молекул, который, соединяясь с другими (одинаковыми или различными), образует конечную структуру. Л. Полинг ввел представление о строительных единицах, когда предложил использовать координационные полиэдры для описания кристаллических структур и сформулировал принципы строения ионных кри-

сталлов. В органической химии структурными единицами являются молекулы, в металлоорганической – ансамбли из металлического атома, окруженного органическими веществами, в химии твердого тела – полиэдры, образующие строительные блоки. Если для построения трехмерной структуры необходим не один модуль, а несколько, то такие вещества образуют **полисоматические серии**. Если состав модуля закономерно изменяется, то вещества являются гомологами.

Модулями заполняется все пространство структуры вещества, подобно тому, как птицы заполняют пространство на картине М. Эшера (рис. 4.27)

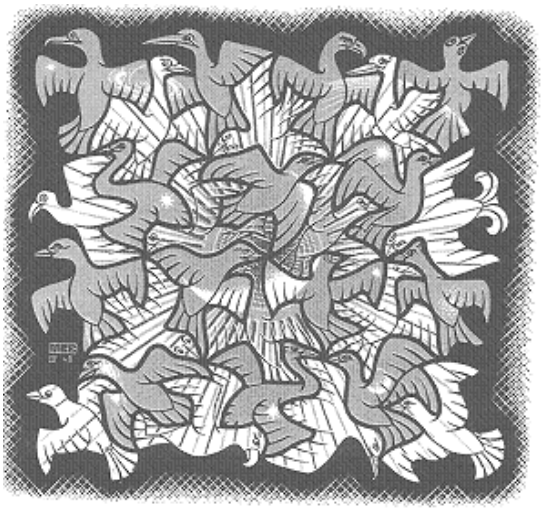


Рис. 4.27. Птицы разного размера и цвета на картине М. Эшера «Солнце и Луна» являются своеобразными модулями, с помощью которых полностью заполняется и структурируется пространство

Модули являются универсальным способом самоорганизации всех известных форм твердых тел: кристаллов, аморфных тел, квазикристаллов, фракталов, молекулярных биосистем, наноструктур и т.д. Описание структур с помощью модулей оказалось эффективным способом систематики строения различных классов веществ. Классическим примером являются комбинации кремниевых тетраэдров в конструкционных модулях различного сорта (блоки, кольца, цепочки, слои и т.д.), которые позволили разработать основы классификации силикатов [27]. На рис. 4.28 – 4.32 показаны примеры нескольких модулярных структур различной химической природы. Модулями на рис. 4.28 – 4.32 являются полиэдры, а на рис. 4.31 – сложная трехзвенная органическая структура, приводящая к образованию жидкокристаллического дендрита.

Модулярный принцип строения наноструктур можно сформулировать следующим образом: **структура вещества имеет составной характер и слагается из модулей (фрагментов), являющихся «кирпичиками» для более сложных структур.**

Модулярный принцип строения вещества является фундаментальным и в нанотехнологиях. Во введении уже рассматривались две стратегии получения наноматериалов: «сверху–вниз» и «снизу–вверх». В стратегии «снизу–вверх» основополагающую роль имеют модули или молекулярные строительные блоки, поскольку их размеры в несколько нанометров, придают необходимые свойства и характеристики наноструктурам, построенным из них. В настоящее время только накапливается экспериментальный и расчетный материал по установлению типов, исследованию эффектов сегрегации, взаимодействия между собой и с окружающей средой многообразных модулей, из которых построены наноматериалы.

Наноструктуры сохраняют некоторые особенности кристаллической структуры, которая есть у вещества в его равновесном состоянии. Эти особенности связаны с локальным порядком и модульным характером структурной организации вещества. В случае кристаллических структур модульное разбиение зачастую является единственным. В некристаллических веществах законы стыковок модулей могут быть разнообразными и исклю-

чать периодичность структуры в целом, сохраняя при этом локальное сходство со структурой кристалла. Наноструктуры строятся из модулей, которые отражают локальный порядок в соответствующих макрообразованиях (в кристаллах – это одна-две координационные сферы).

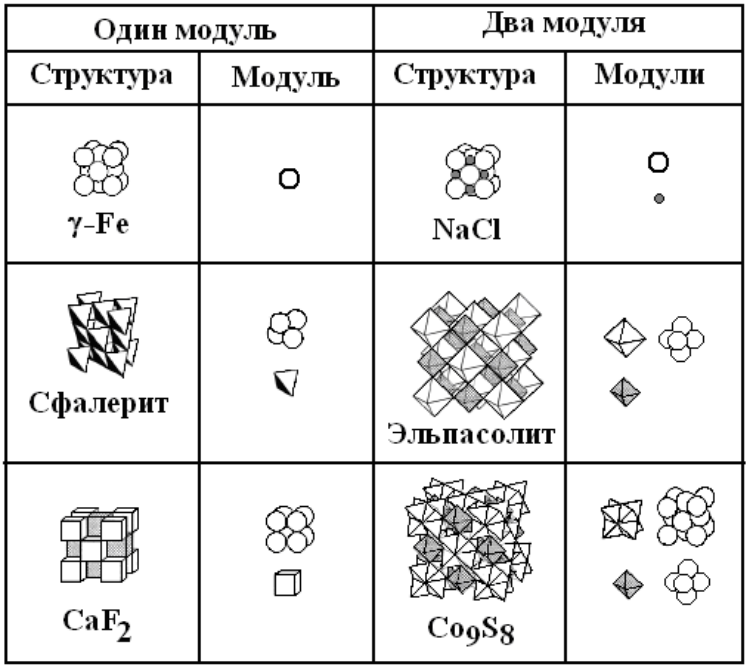


Рис. 4.28. Примеры модулярных структур, построенных из одного и двух полиэдров

Модули могут иметь различную размерность – нулевую, одномерную, двумерную и трехмерную.

Одномерные модули (линейные, цепочечные) можно обнаружить, анализируя строение прямых и обратных мицелл, домицеллярных агрегатов, слаборазветвленных полимеров и полимерных волокон, нанонитей. Цепочки из атомов или координационных многогранников в случае их регулярного строения (одномерной трансляционной инвариантности) описываются в евклидовом пространстве либо группами симметрии бордюров (7 групп G_1^2), либо группами симметрии стержней (15 семейств групп G_1^3 их частными случаями являются группы симметрии лент). Группы стержней могут быть цилиндрическими или спиральными. Они изоморфны преобразованиям в себя круговой цилиндрической поверхности.

Двумерными модулями могут выступать слои атомов. При этом если все модули являются идентичными слоями и в различных кристаллических структурах варьируется только способ их сочетания, то соответствующие вещества являются политипами. Чередование двумерных мотивов различной природы (плоских атомных сеток или слоев) характерно для слоистых силикатов, полупроводниковых сверхрешеток, политипов, естественных длиннопериодических наноструктур, возникающих благодаря сверхструктурному упорядочению компонентов и вакансий в металлических швах, структурах внедрения и вычитания и т. п. Симметрия двумерных мотивов в евклидовом пространстве может описываться либо плоскими группами (17 групп G_2^2), либо группами симметрии слоев (80 групп G_2^3).

На рис. 4.29 показаны двойные спирали в структурах шпинели (а, б, д) и кварца (в, г, е). Эта спирали являются модулями, с помощью которых могут быть построены указанные структуры. В структуре шпинели она образована тетраэдрами и гексаэдрами (кубами), а в структуре кварца – кремний кислородными тетраэдрами. Весьма интересно, что эти спирали топологически подобны двойной спирали молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). В неорганических веществах двойные спирали различных типов были предска-

заны в результате теоретических расчетов структур кристаллов, а затем обнаружены в строении различных классов неорганических соединений [23, 24]. Две цепи неорганических двойных спиралей комплементарны, т.е. имеется однозначное соответствие между атомами разных спиралей. Однако эти двойные спирали не являются молекулами в отличие от двойной спирали ДНК и характеризуются сложными, бесконечными зацеплениями одна за другую (рис. 4.29д, е).

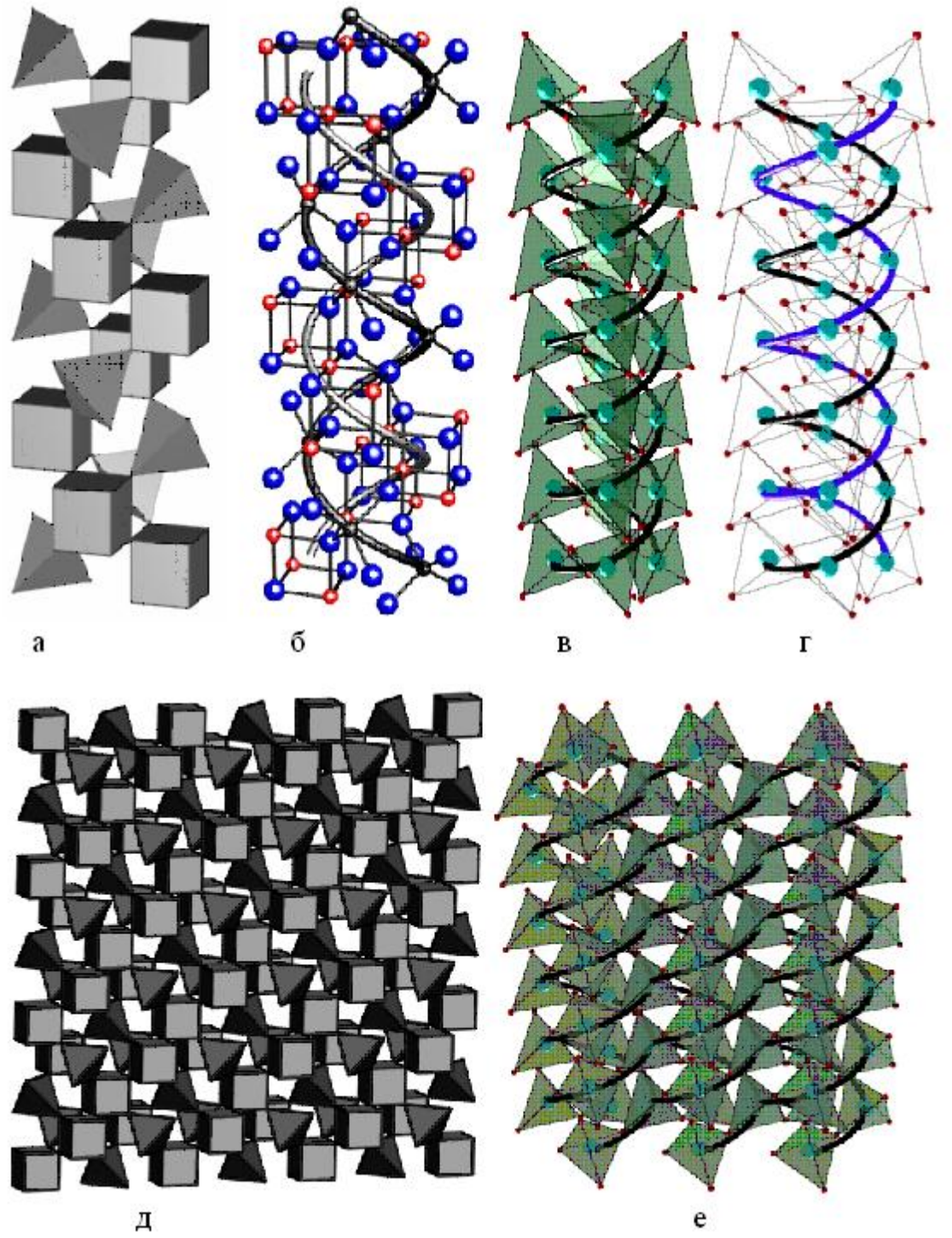


Рис. 4.29. Двойные полиэдрические спирали в структурах шпинели и кварца:
а, б – двойная спираль в структуре шпинелей; в, г – двойная спираль в структуре кварца;
д, е – бесконечный характер зацепления полиэдрических спиралей [23, 24]

Кристаллы PtS имеют структуру куперита, показанную в атомном и модулярном изображении на рис. 4.30а и 4.30б. Каждый атом платины образует четыре компланарные связи, а каждый атом серы – четыре тетраэдрические связи. Валентные углы в этом соединении не точно равны 90° для Pt и 109,5° для S. Поэтому два модуля – квадрат из атомов платины и тетраэдр из атомов серы, с помощью которых представлена эта структура, не являются правильными. Изображение носит идеализированный характер. Точно такую же структурную организацию имеет и высокопористый материал сложного состава [28], строение которого показано на рис. 4.30в и 4.30г.

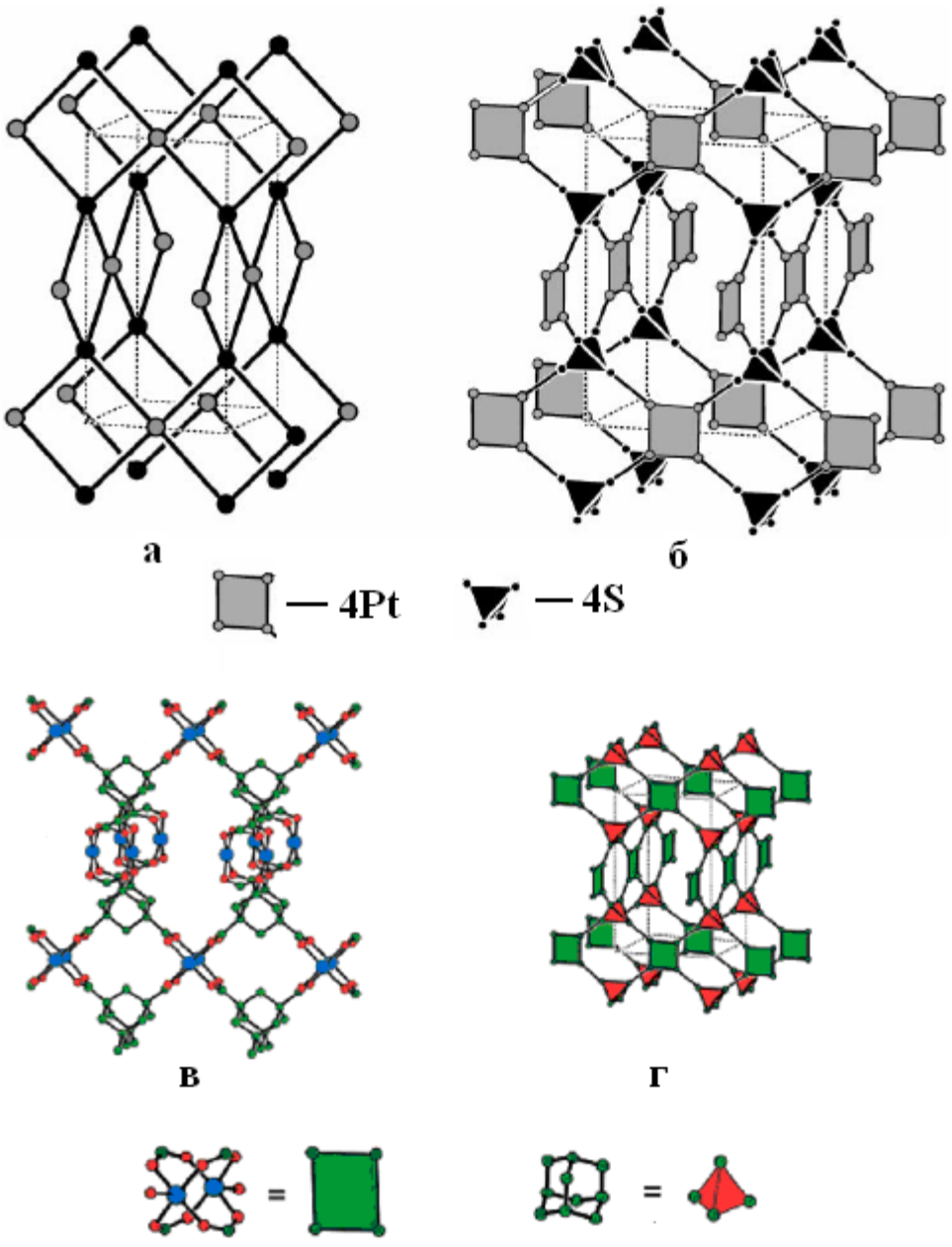


Рис. 4.30. Атомное (а) и модульное (б) строение кристалла PtS. По этому же принципу построена высокопористая структура с квадратным строительным блоком $Cu_2(OCO)_4$, называемым «гребное колесо»: атомное строение (в) и модулярное (г) строение высокопористого материала

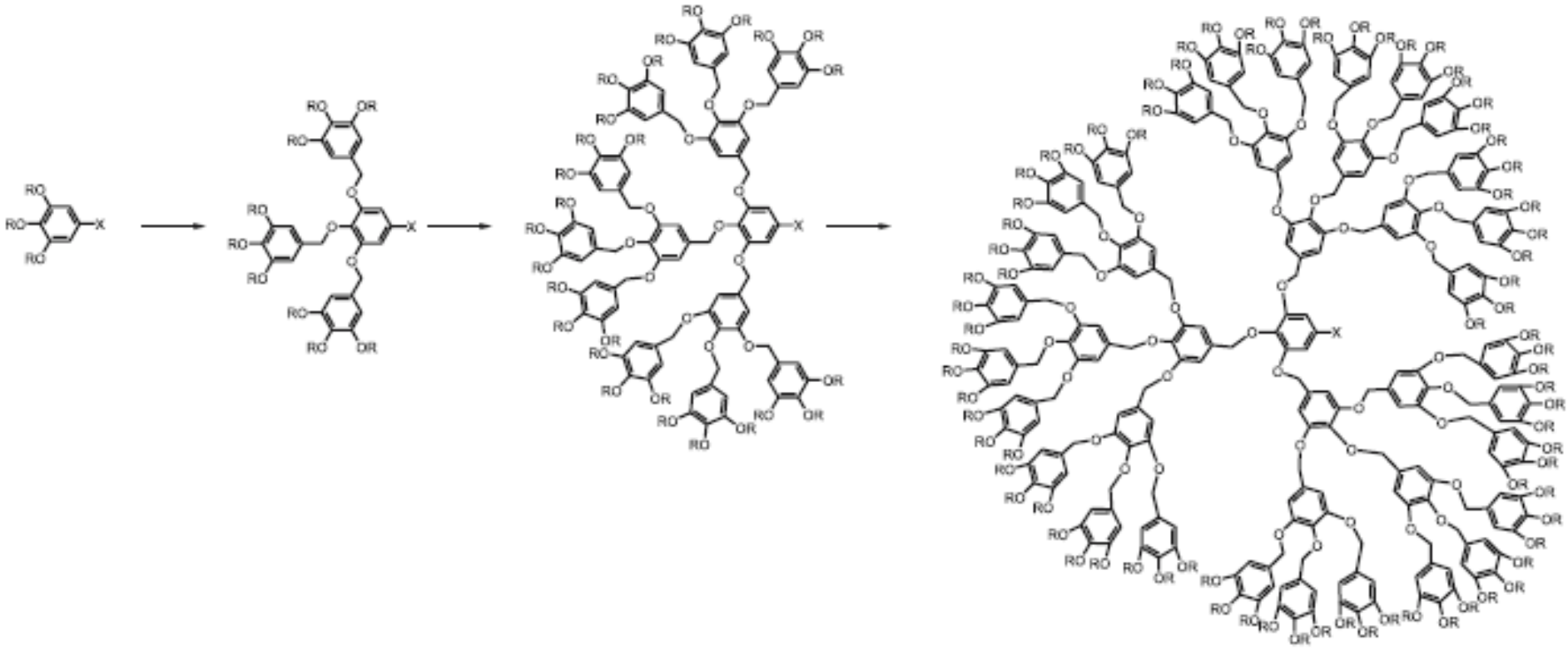


Рис. 4.31. Дендрит, основанный на AB_3 строительном модуле (X = CO_2Me, CO_2H, CH_2OH; R = $OC_{12}H_{25}$) [30]

Можно выделить две основные структурные функции, которые выполнят молекулярные строительные блоки наноматериалов:

1) они могут быть «строительными кирпичами» при формировании наноструктур (рис. 4.32, табл. 4.1);

2) они могут являться «строительными лесами», на которые наращиваются функциональные группы (рис. 4.33 и 4.34).

Интересен пример наноструктурированного материала, содержащего в качестве строительного модуля икосаэдр. В работе [31] сообщается о синтезе субоксида B_6O, структура которого построена из икосаэдров (рис. 4.32). А. Маккей еще в 1962 году описал некристаллографическую упаковку сфер с I_h симметрией, в которой они расположены на поверхности икосаэдра [32]. Икосаэдр запрещен классической кристаллографией как морфологическая форма для простых кристаллов из-за осей 5-го порядка. Однако некоторые «кристаллические» вещества, не имеющие трехмерной периодичности, не подчиняются этому запрету: в хризотиле и серпентине оси волокон имеют симметрию пятого порядка. Эту ось симметрии имеют и несовершенные двойники в таких минералах как касситерит (SnO_2), пентагонит и алмаз. Многие квазикристаллы имеют икосаэдрические пространственные группы симметрии. Некристаллографическая псевдоплотная упаковка атомов в форме правильного икосаэдра характерна, например, для гигантских кластеров Pd и других благородных металлов [33], а также некоторых металлических стеклообразующих сплавов [34].

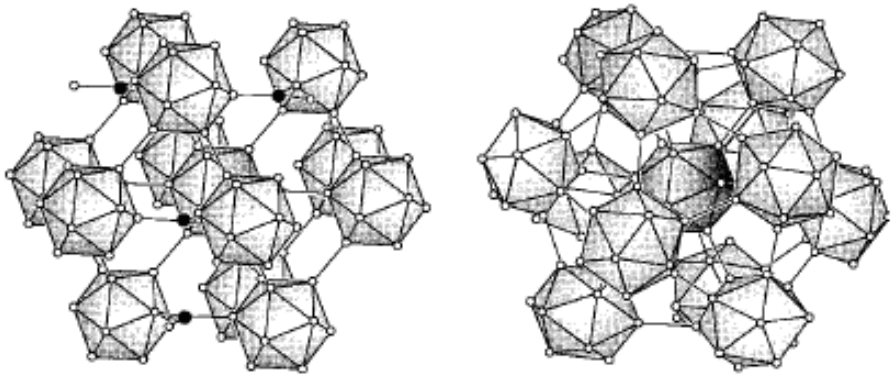


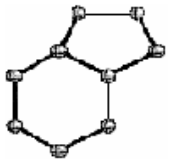
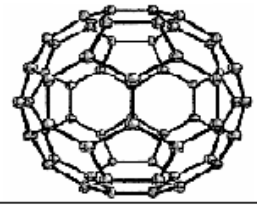
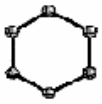
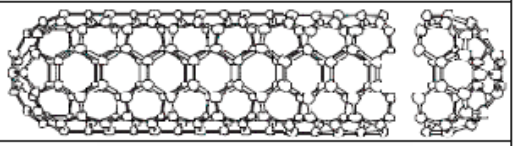
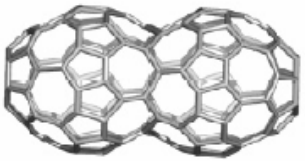
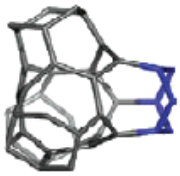
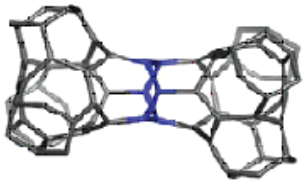
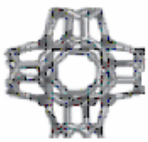
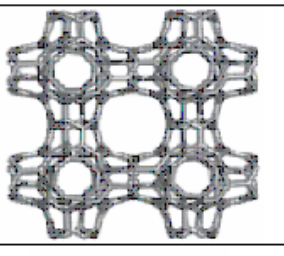
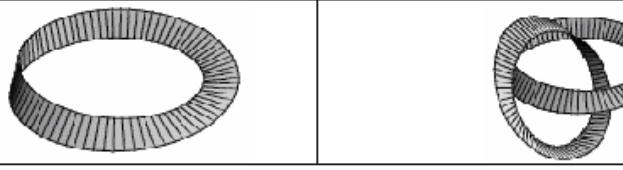
Рис. 4.32. Икосаэдры как структурные блоки в неорганических борсодержащих соединениях [31]:
а – часть структуры B_6O, на которой показана упаковка слегка искаженных икосаэдров B_{12}; центрывнешних 12 икосаэдров образуют вершины кубооктаэдра, б – фрагмент структуры ромбоэдрического β-бора. Вокруг центрального кластера B_{12} расположены 12 других B_{12}-икосаэдров, центры которых образуют вершины суперикосаэдра

Наноматериал B_6O представляет собой изолированные и кластеризированные икосаэдрические частицы. В случае ромбоэдрического β-бора – наиболее стабильной модификации бора, фрагмент структуры может быть описан как $B_{12}(B_{12})_{12}$: центральный кластер B_{12} окружен икосаэдрически 12 другими B_{12} икосаэдрами, образуя суперикосаэдрон (рис. 4.32б). Структура субоксида B_6O содержит такие суперикосаэдроны. Эти суперикосаэдр встречается и в структуре YB_{66}.

Отличительной особенностью наномира является возможность деформирования, разрезания и последующей «сшивки» плоских слоев в новую поверхность по эквивалентным системам точек (помимо простой возможности их чередования) [19]. При замыкании графеновых слоев графита в цилиндр образуются углеродные нанотрубки. При этом характер сшивки обуславливает тип нанотрубки и важнейшие характеристики материала. Плоские слои могут трансформироваться в конические поверхности, которые наблюдались еще до открытия нанотрубок [35]. Возможны и более сложные трансформации плоских слоев: в гексагональном нитриде бора BN плоские сетки образовывали многослойные структуры из вложенных друг в друга цилиндров и конусов [36].

Таблица 4.1

Модульное строение некоторых наноструктур

Модули	Структуры
	
	
	
	
	
	

Кластеры как наночастицы могут выполнять роль «строительных лесов» при получении сложных полимерных материалов [37, 38]. Так, например, кластеры оксидов переходных элементов, связанные с ненасыщенными карбоксилатными лигандами, образуют полимеры. Структурно хорошо сформированные кластеры оксидов металлов с полимеризующимися на поверхности лигандами могут быть получены посредством тщательно контролируемого гидролиза и конденсации металлалкоксидов в присутствии ненасыщенных карбоксилатных лигандов (метакрилата, акрилата и др.) или реакциями обмена лигандами. Затем карбоксилат замещенные кластеры полимеризуются в присутствии органических сомономеров. В результате образуется гибридные полимеры, содержащие кластеры, связанные полимерными цепочками (рис. 4.33).

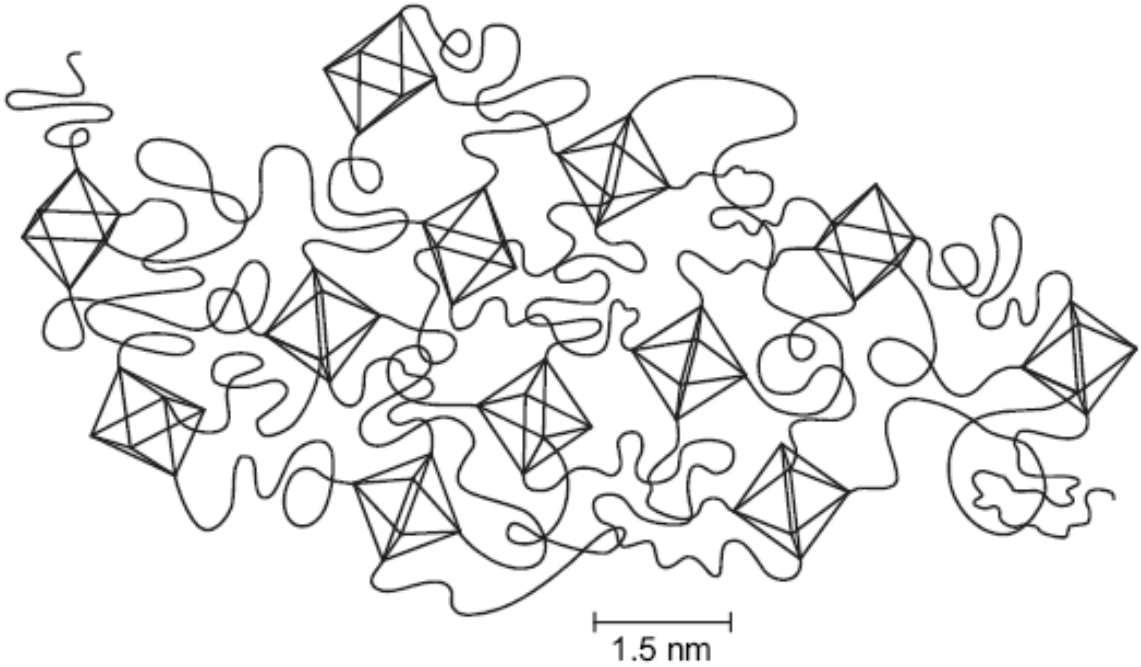


Рис. 4.33. Схема идеализированной структуры гибридного полимера с неорганическими кластерами, показанными октаэдрами [37]

Свойства таких гибридных полимеров определяются составом и концентрацией кластеров, отношением функциональных и нефункциональных лигандов и условиями полимеризации. Вариация этих условий позволяет управлять такими свойствами гибридных полимеров как набухание, термическая стойкость и другие, а также придавать им свойства присущие кластерам.

Наносистемы, включающие монослоевые кластеры металлов (Pd, Au, Ag, Pt), в будущем будут мостом между литографией и синтетическими методами (рис. 4.34).

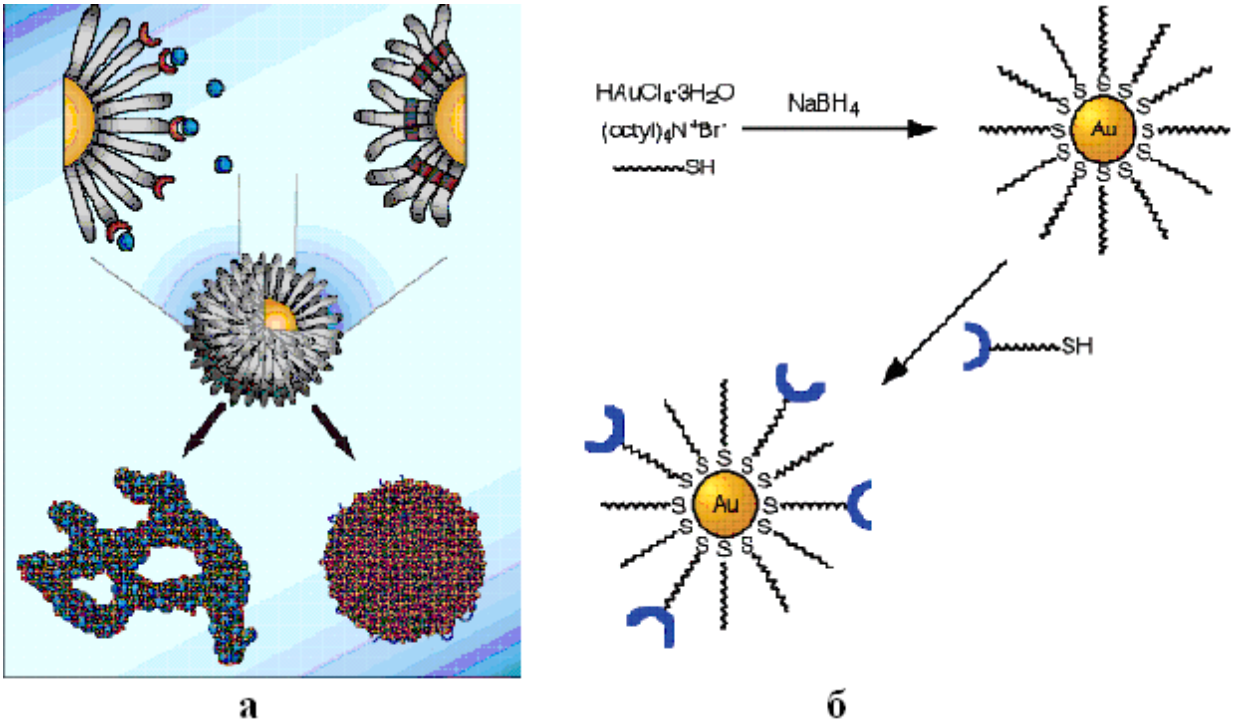


Рис. 2.34. Металлический кластер в окружении лигандов является модулем для построения больших структур: а – качественная схема, б – наночастица золота в окружении лигандов [38]

Эти системы станут основой самособирающихся функциональных металлических и полупроводниковых структур и обеспечат две ключевые функции: защиту частиц от агломерации и прикрепление необходимых функциональных молекулярных структур. Они также будут модулями (строительной конструкцией) для формирования новых наноматериалов.

4.5. Принцип структурной иерархии

Структурное многообразие наномира иерархизировано по многим признакам – по пространственным, временным, энергетическим и другим. Это означает, что базовые структуры описываются не всеми возможными значениями пространственных, временных, энергетических характеристик, а только определенными. Причиной образования иерархических структур является стремление наночастиц к минимуму энергии. Принцип структурной иерархии означает следующее: структуры одного типа являются модулями, «строительными блоками», из которых образуются структуры второго уровня, имеющие значительно большие пространственные размеры, а структуры второго уровня в свою очередь объединяются в структуры третьего уровня, и так далее, но, не до бесконечности. Основной смысл структурной иерархии состоит в составной природе более сложных образований по сравнению со сложностью модулей, из которых образован вышестоящий уровень. Это приводит к тому, что модули, связываясь в структуру, передают ей часть своих функций, степеней свободы. При этом многие свойства более сложных структур не могут быть сведены к свойствам модулей. На рис. 4.35

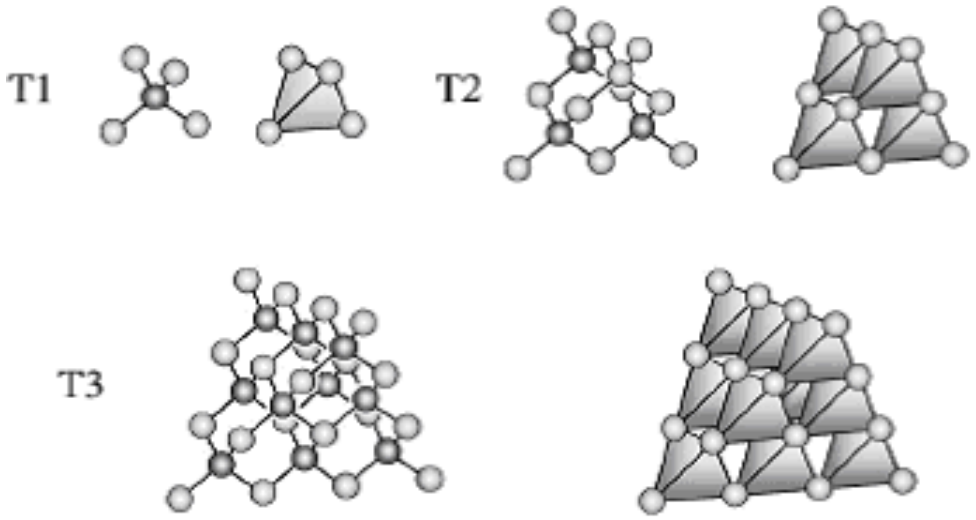


Рис. 4.35. Один из механизмов образования иерархических структур из тетраэдров:
T1 – тетраэдр, T2 – супертетраэдрон из четырех тетраэдров T_4X_{10}, T4 – супертетраэдрон состава $T_{10}X_{18}$ [39]

Эти иерархические кластеры являются наноразмерными фрагментами в кубической модификации CdS. Супертетраэдрические кластеры образуют цеолитоподобные структуры. Так, например, из кластера T3. образуются структуры некоторых сульфидов, содалита, CrB_4. В этих структурах максимальный размер колец, измеряемый числом тетраэдров, достигает шести кластеров. Как пример, на рис. 4.36 показана структура содалита. Содалит это минерал состава $Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$ из группы цеолитов. Для него характерна каркасная структура. Кольца из четырех тетраэдров на каждой из граней куба соединяются вместе таким образом, что образуют вокруг вершин куба шестичленные кольца.

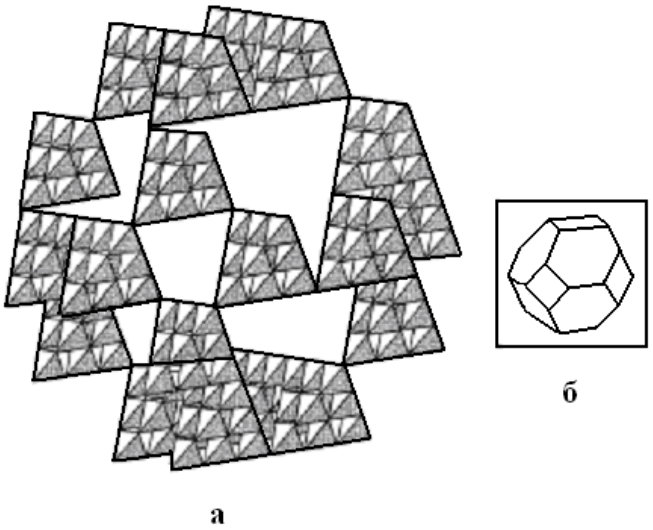


Рис. 4.36. Структура содалита:
а – тетраэдрическое представление структуры, б – общий вид структуры

Иерархические структуры с большими порами могут быть сконструированы с помощью супертетраэдра Т4; на рис. CdInS–44 (условная формула, полная формула $Cd_4In_{16}S_{33}\bullet(H_2O)_{20}(C_{10}H_{28}N_4)_{25}$)[40].

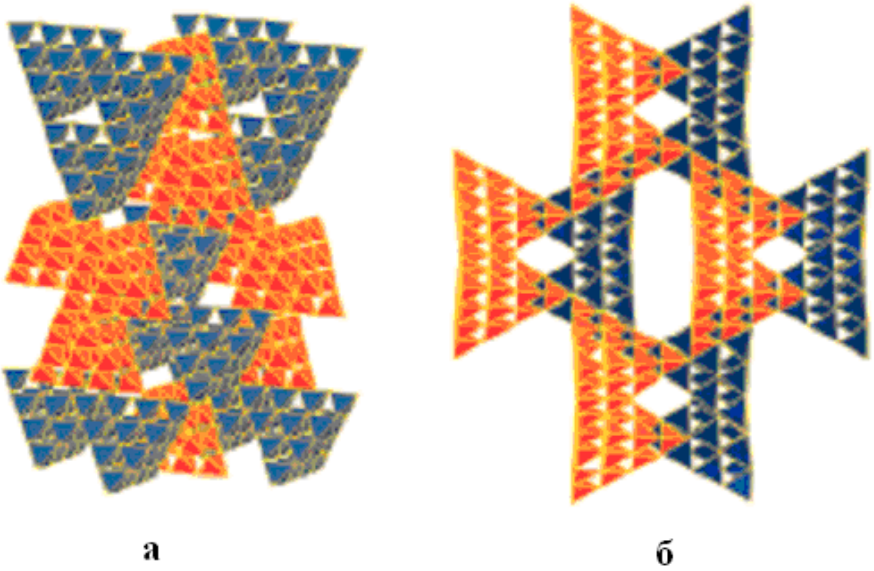


Рис. 4.37. Кристаллическая структура CdInS–44 (условная формула), содержащая две переплетающиеся кристобалитоподобные сетки из супертетраэдров (а) и большие структурные каналы, показанные на проекции вдоль [111] (б) [40]

Кратко рассмотрим еще один тип иерархических структур – икосаэдрических. В 1962 г. А. Макей [32] описал плотную упаковку равных сфер, состоящую из последовательных оболочек икосаэдра {3,5} с группой симметрии $2\bar{3}\bar{5}$. Символ Шлефли {3,5} определяет схождение в каждой вершине икосаэдра пяти правильных треугольников. Образующаяся при этом икосаэдрическая упаковка состоит из $(10\lambda^3+15\lambda^2+11\lambda+3)/3$ сфер [32] и может рассматриваться как объединение по граням нерегулярных тетраэдров и усеченных тетраэдров (рис. 4.38). Такие усеченные тетраэдры – их называют Фриауф–полиэдры – используются при описании различных плотноупакованных структур [18]. Иерархия икосаэдрических упаковок предопределяет и состав, образующихся наночастиц с магическими числами 1, 13, 55, 147, 309, 561, …

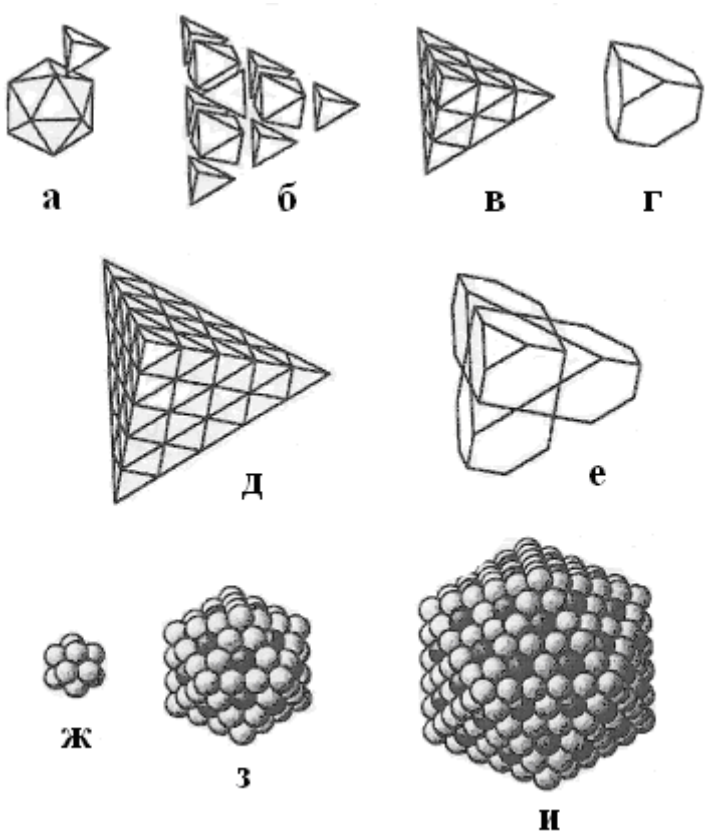


Рис. 4.38. Геодезический дизайн икосаэдрических упаковок:
а – икосаэдр как объединение 20 незначительно деформированных правильных тетраэдров; б – упаковка тетраэдров и октаэдров как результат геодезическою дизайна; в, г– декорированный правильный тетраэдр и полиэдр Фриауфа, как его подструктура; д, е– декорированный с λ=5 правильный тетраэдр и пирамида из полиэдров Фриауфа, как его подструктура; ж, з, и– икосаэдрические упаковки, содержащие 13, 147 и 561 атомов. Темные шары не принадлежат полиэдрам Фриауфа [18]

В 1976 г. А. Макей [41] предпринял попытку включить локальные оси пятого порядка в упаковки сфер с помощью иерархической упаковки пятиугольников на плоскости и икосаэдров в пространстве. Автор нашел два модуля А и В (рис. 4.39), каждый из которых является гномом для другого (гном – это фигура, которая будучи добавлена к другой фигуре делает ее аналогичной исходной).

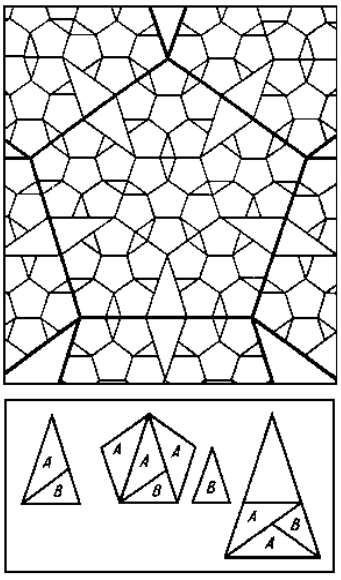
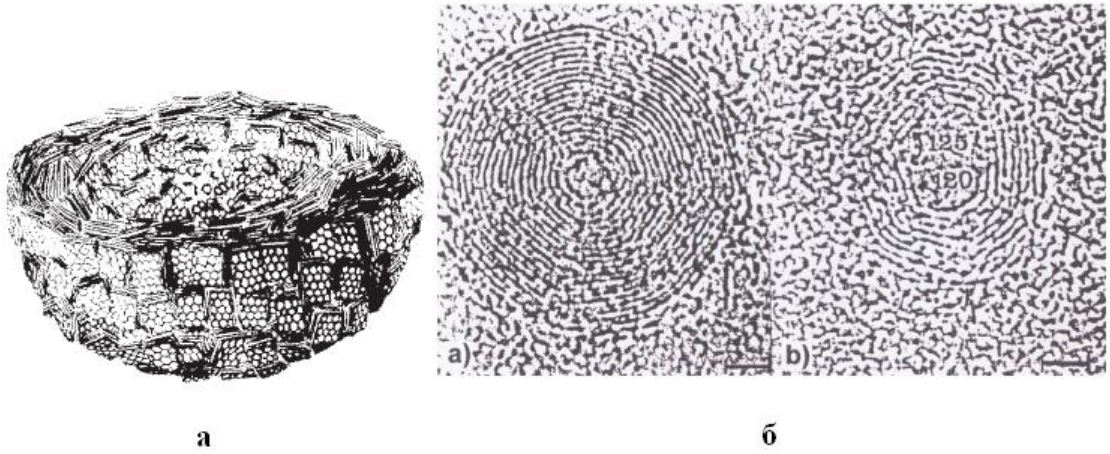


Рис. 4.39. Иерархическая упаковка пятиугольников и два модуля А и В, которыми она может быть образована [41]

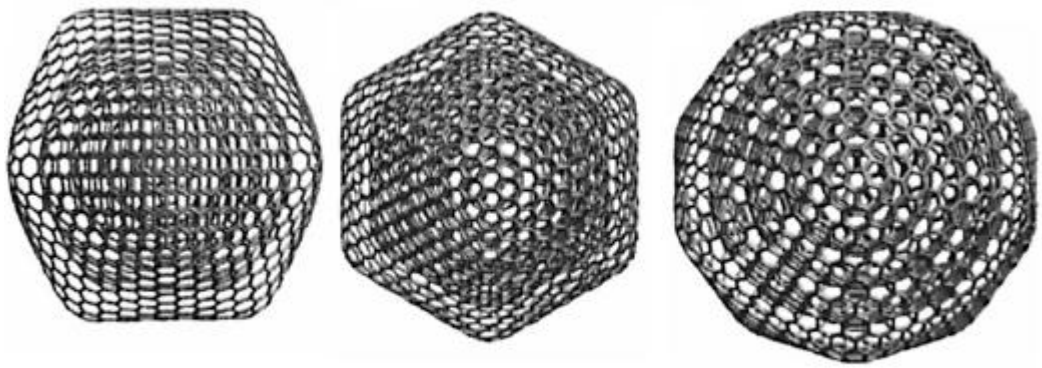
Углеродные наночастицы имеют оболочечное строение и форму, близкую к сферической [42 – 46]. Каждая из оболочек содержит по $20\kappa^2$ атомов (20, 80, 180, 320, 500…), а вся частица в целом – $20\kappa(\kappa+1)(2\kappa+1)/6$ атомов, где κ – номер оболочки. Частицами из этого магического ряда являются нанокапли воды $(H_2O)_{100}$, обнаруженные в полостях гигантских оксомолибдатных кластеров, и кластеры $(H_2O)_{280}$ [46].

Интересным частным примером подобных иерархических оболочечных структур являются онионы – структуры, напоминающие луковицу с многочисленными слоями кожуры (рис. 4.40 и 4.41). Онионы – это фуллерены в фуллеренах. Точная атомная структура квазисферических углеродных луковиц пока не ясна. Согласно [47], они состоят из вложенных друг в друга фуллеренов по $60\kappa^2$ атомов в каждом (60, 240, 540, 960, 1500…). На рис. 4.41 представлены модели гигантских фуллеренов C60@C240@C540@C940@C1500@...



а б

Рис. 4.40. Углеродные онионы (а) [48],
электронная высокоразрешающая микроскопия (HRTEM) онионов (б) [49]



а б в

Рис. 4.41. Модели онионов икасаэдрических онионов Kroto и Mackay [43]

Иерархическую структуру имеют органические полимеры. Начальный уровень их структурной организации – это мономеры, образованные атомами. Из мономеров организуется второй уровень – олигомеры (они состоят из 2 – 20 мономеров). На третьем уровне происходит объединение олигомеров в сложные молекулярные структуры. Полимерные молекулы могут образовывать протяженные структуры, принимать форму статистического клубка или сворачиваться в компактные агрегации.

Иерархическую структуру имеют и молекулы ДНК. Первичную структуру ДНК образуют мононуклеотиды в полинуклеотидной цепи. Вторичная структура ДНК представляет собой две полинуклеотидные цепи комплементарными парами оснований образующие

двойную спираль (на одну спираль 10 нуклеотидов). Двойная спираль ДНК укладывается в еще более сложную суперспираль, образуя третичную структуру. Четвертичная структура ДНК образуется путем компактирования суперспирали в почти сферическую глобулу, содержащую весь код наследственности человека [25].

4.6. Принцип структурной неоднородности сложноорганизованных наночастиц

Одной из структурных особенностей наномира является структурная неоднородность частиц. Рассмотрим для сравнения микроструктуру частиц, соответствующую двухфазным областям фазовой диаграммы.

Рассмотрим процесс охлаждения сплавов различного состава (I, II , III, IV) в системе с эвтектикой и ограниченной растворимостью компонентов в твердых фазах (рис. 4.42). При высоких температурах все сплавы представляют собой однофазную жидкость (структура 1). В сплаве состава I при переходе с понижением температуры в двухфазную область начинается образование частиц фазы α (структура 2*)*.

При дальнейшем охлаждении весь объем сплава переходит в форму однофазного твердого раствора (структура 3) и последующего изменения фазового состава непроисходит.

Поведение при охлаждении сплава состава II аналогично описанному выше вплоть до образования структуры 3. Однако при дальнейшем охлаждении за счет уменьшения растворимости компонентов в твердом состоянии этот сплав переходит в двухфазную область, где наблюдается выделение из твердого раствора α фазы β. Частицы фазы β могут выделяться как внутри зерен фазы α, так и на их границах. Последнее наблюдается чаще, что и показано на рис. 4.42 (структура 4).

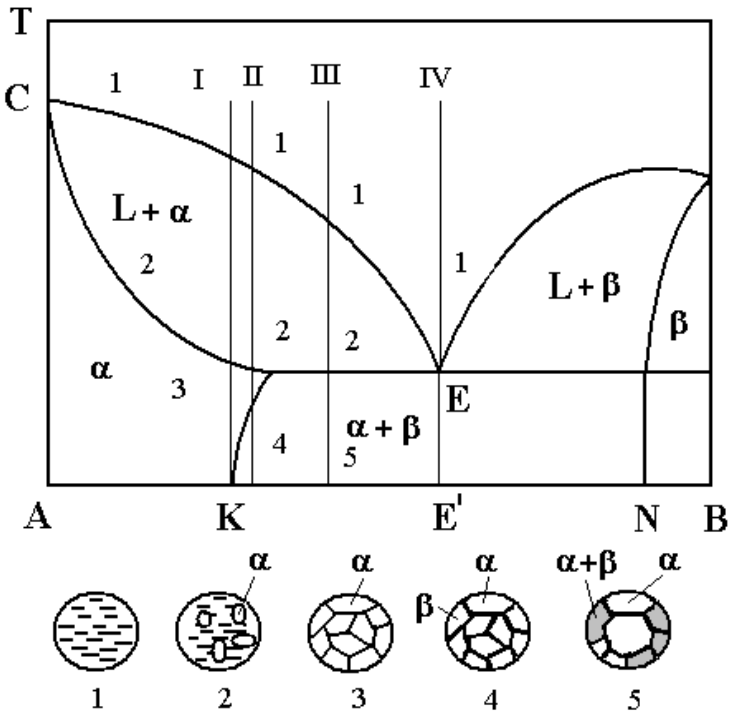


Рис. 4.42. Связь микроструктуры (1—5) сплавов различного состава (I —IV) и фазовой диаграммы двухкомпонентной системы

В сплаве состава III также наблюдается первичное выделенис фазы α при переходе в двухфазную область (структура 2*)*, однако в отличие от сплавов состава I и II в сплаве III при достиженин минимальной температуры существования жидкости (температуры

эвтектики T_E) не происходит полного перехода сплава в фазу α. Остаток жидкости при T_E кристаллизуется с образованием сразу двух фаз – α и β, образующих характерную ламелярную микроструктуру, называемую эвтектической (в структуре 5 обозначеиа как (α + β)). При дальнейшем охлаждении этого сплава также происходит вторичное вьделение фазы β из твердого раствора α (структура 5).

Наконец, для сплава состава IV весь процесс кристаллизации происходит при температуре T_E с образованием эвтектической микроструктуры. Сплавы с составами, лежащими правее эвтектической точки, при охлаждении ведут себя аналогично (с обратным рассмотренному порядком выделения фаз α и β).

Во всех случаях двухфазные области α + β, разделяющие фазы α и β, между которыми происходит фазовый переход первого рода, представляют смесь фаз (рис. 4.43а).

Если фазы α и β связаны между собой превращениями второго рода, то никакой двухфазной области нет вообще (рис. 4.43б).

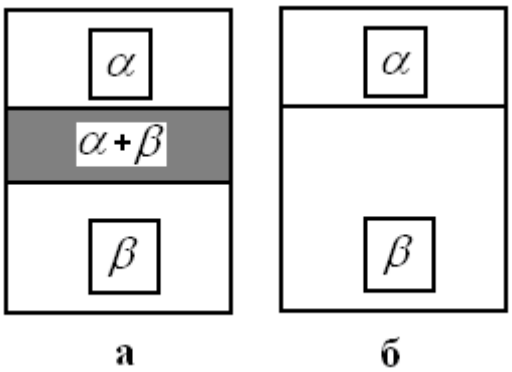


Рис. 4.43. Схематические фазовые диаграммы с двухфазной областью (а), без двухфазной области при фазовых переходах второго рода (б)

Принципиально иная ситуация с двухфазными областями в наномире [50–54]. В работах [50–52] впервые были обнаружены структурно-неоднородные наночастицы ZrO_2, состоящие из взаимопроникающих фрагментов различной симметрии. Существенно, что ориентационные соотношения между фазами оказались «несовместимыми» с точки зрения классической кристаллографии: граница раздела не обязательно является плоскостью; ориентационные соотношения не обязательно соответствуют индексам Миллера и т.п. (рис. 4.44). Эти наноструктуры с когерентными границами были названы авторами [50–52] «кентаврами».

Подобные необычные структурно неоднородные частицы обнаружены и в других системах [53, 54]. Например, в [53] наблюдались ориентированные сростки кубической и икосаэдрической фаз в металлических сплавах, при этом граница раздела не являлась плоскостью. Для наночастиц ближний порядок всюду локально лишь незначительно отличается от ближнего порядка одной из стабильных (метастабильных) структурных модификаций (макроскопических фаз) исследуемого вещества, причем объединение различных фрагментов в единое целое происходит когерентно (рис. 4.44, 4.45).

Требование отсутствия оборванных связей и отсутствия существенных нарушений взаимной координации атомов выполняется в том числе и для атомов, находящихся на границах раздела. Сказанное выше означает отсутствие границ раздела в привычном «макроскопическом» их понимании. Для иллюстрации когерентного сопряжения фаз различной симметрии в одной структурно неорднородной частице авторы [50–52] удачно используют художественные образы, обращаясь к миру метаморфоз, развитых выдающимся голландским художником Морисом Эшером, в рисунках которого показано постепенное изменение симметрии при трансляции (метаморфозе).

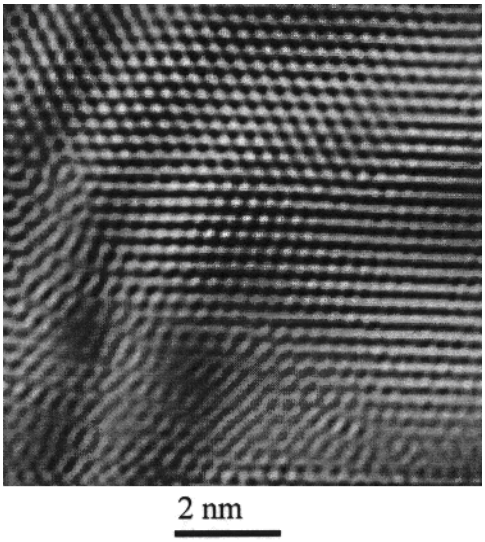


Рис. 4.44. Наноструктура частицы ZrO_2 [54]

Таким образом, структурная неоднородность наночастиц является фундаментальным свойством наносостояния [19, 42].

В диапазоне наноразмеров структуре вещества присущ ряд особенностей. В таблице 4.2. систематизированы и обобщены основные отличия структурных организаций кристаллов и наноматериалов; в основе сопоставления лежит работа [41]. Химическая природа веществ как бы «отступает» на второй план по сравнению со структурными размерными эффектами, что создает возможность их взаимной конвергенции.

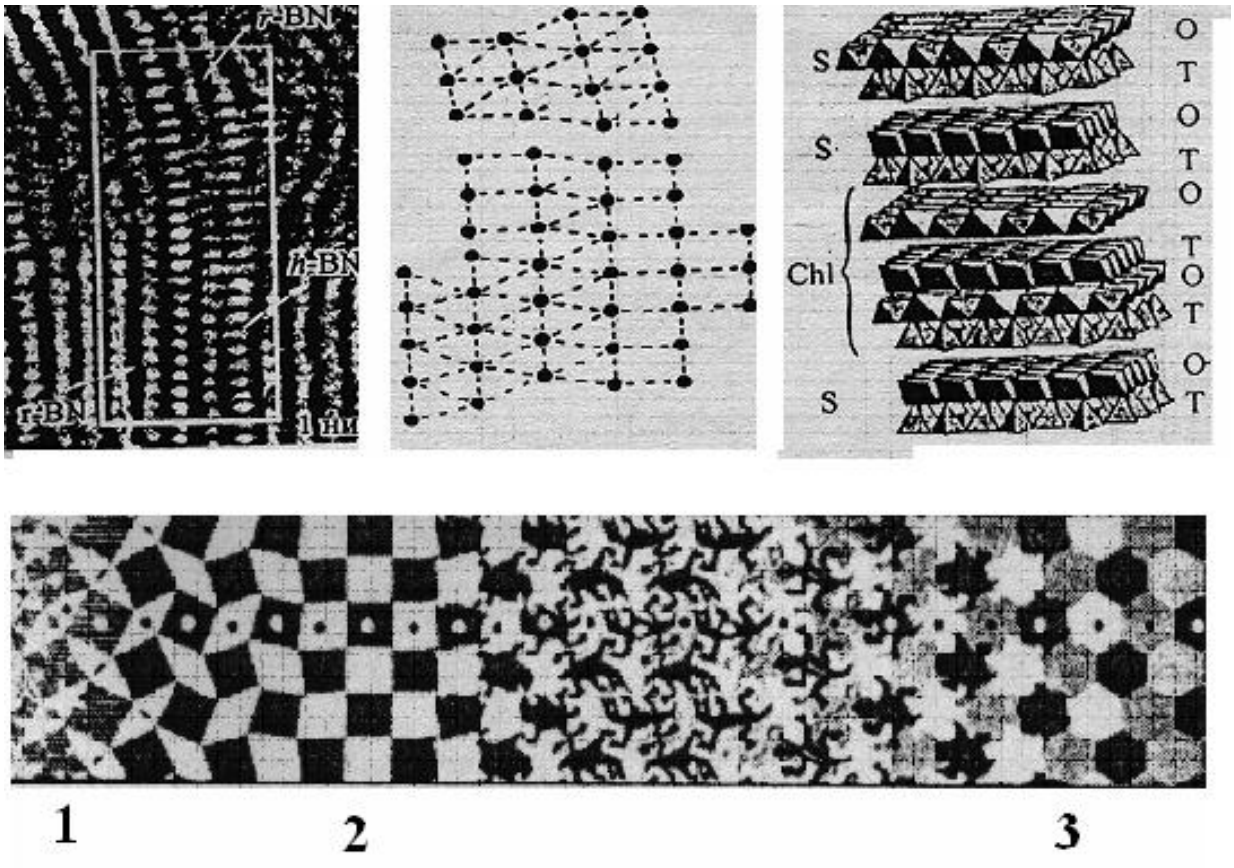


Рис. 4.45. Наночастицы – «кентавры» с когерентными границами раздела между структурными фрагментами различной симметрии [42, 55]

Таблица 4.2

Сравнительная характеристика структурных организацийкристаллов и нанообъектов

Классические концепции структурной организации кристаллов	Новые подходы к пониманию структур нанообъектов
Строение описывается в рамках евклидовой геометрии	Строение описывается евклидовой и неевклидовыми геометриями. Многие структуры могут быть рассмотрены как изогнутые евклидовые структуры. Структурные элементы могут быть криволинейными
Кристаллографическая симметрия	Общие операции симметрии
Атомы одного и того же химического элемента, занимающие определенную правильную систему точек, эквивалентны	Квазиэквивалентность, включающая гомологичность, подобие структурных элементов
Абсолютная идентичность ближайшего окружения выбранного структурного элемента	Квазиидентичность, проявляющаяся в деформациях ближайшего окружения
Пространственная симметрия характеризуется бесконечным числом элементов	Пространственная симметрия характеризуется конечным числом элементов
Рост дискретный единичным путем в конфигурационном пространстве	Агрегирование путем включения других компонент. Рост по программам. Регистрация информации (память пути). Рост по ветвящимся путям.
Однородность	Структурная неоднородность, когерентные границы сопряжения между разными частями одного целого
Один уровень организации с большим масштабом варьирования составов и состояний	Иерархия уровней организации с небольшим масштабом варьирования составов и состояний

В основу описания, физико-химического проектирования и конструирования новых наноматериалов должны быть положены принципы более общие по сравнению с принципами классической кристаллографии, разработанными для описания макроскопических объектов. Огромное многообразие наноструктур может быть теоретически осмыслено путем отображения (проектирования) фрагментов высокосимметричных структур из различных неевклидовых (в частном случае, проективных) пространств в трехмерное евклидово пространство E^3. В этом направлении и работают сегодня многие ученые-теоретики.

Литература

1. Мюллер А., Рой С. Нанообъекты на основе оксидов металлов: реакционная способность, строительные блоки для полимерных структур и структурное многообразие // Успехи химии. – 2002. – Т.71, N12. – С. 1107–1119.

2 .Вернадский В.И. Размышления натуралиста. Научная мысль как планетное явление. Книга вторая. М.: Наука, 1977. – 192 с.

3. Deza M., Fowler P.W., Rassat P.W., Rogers K.M. Fullerenes as Tilling of surface // J. Chem. Inf. Comp.Sci. – 2000. – V.40. – P.550–558.

4. Muller A., Peters F., Pope M.T., Gatteschi D. Polyoxometalates: Very Large Clusters – Nanoscale Magnets //Chem. Rev. – 1998. – V.98. – P.239–271.

5. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н. Кластеры и коллоидные металлы в катализе //Ж.общей химии. – 2002. Т.72, N4. – С.550–560

6. Osipov V.A. Topological Defects in Carbon Nanocrystals // Topology Defects in Carbon Nanocrystals. – Berlin: Springer–Verlag. – 2006. – P.93–116.

7. Philips R., Drabold D.A., Leonsky T., Adams G.B., Sankey O.F. Electronic structure of schwarzite //Phys. Rev.B. – V.46, N3. – P.1941–1943

8. Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C_{20} / Horst Prinzbach H, Andreas Weiler, Peter Landenberger and other//Nature. – 2000. – Vol. 407. – P. 60–63

9. Meleshko V.P. Stability of hollow spheroidal silicon clusters Si_n and Si_nH_n //J. Structural Chemistry. – 1999. – N.1. – P. 16–22.

10. Benedek G., Vahedi–Tafreshi H., Barborini E., Piseri E., Milani P., Ducati C., Robertson J. The structure of negatively curved spongy carbon //Diamond Relat. Mater. – 2003. – V.12. – P.768–773.

11. Zaakhidov A.A., Baughman R.H., Iqbal Z., Cui C.,Khaurulin I., Santas S.O., Marti J., Ralchenko V.G. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths // Science. – 1998. – V.282. – P.5390.

12. Barborini E., Piseri P., Milani P., Benedek G., Ducati C., Robertson J. Negatively curved spongy carbon // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V.81. – P.3359–3361.

13. Townsed S.J., Lenosky T.J., Muller D.A., Nichols C.S., Elser V. Negatively Curved Graphitic Sheet Model of Amorphous Carbon//Phys. Rev. Lett. – V.69, N.6. – P.921–926.

14. Емец Е.П., Новоселова А.Э., Полуэктов П.П. Insitu–определение фрактальной размерности аэрозольных частиц // Успехи физических наук. –1994. –Т.164, N9. – С.959–966.

15. Семчиков Ю.Д. Дендримеры – новый класс полимеров //СОЖ. – 1998. – N12. – С.45–51.

16. Donnio B., Guillon D. Liquid Crystalline Dendrimers and Polypedes //Adv. Polym. Sci. – 2006. – V.201. – P.45–155.

17. Уэллс А. Структурная неорганическая химия в 3-х томах. Том 1. М.: Мир. – 1987. – 408 с.

18. Шевченко В. Я., Самойлович М. И., Талис А. Л., Мадисон А. Е.Строение икосаэдрических наноразмерных объектов // Физика и химия стекла. 2005. – Т.31, N6. – С. 1131–1141.

19. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е., Шудегов В.Е. Фрагментарность и метаморфозы наноструктур // Физика и химия стекла. – 2003. – Т.29, N6. – С.807–814.

20. Самойлович М.И., Крапошин В.С., Талис А.Л. Структурные фазовые переходы в наносистемах и аппарат расслоенных пространств (локальный подход) // Нанотехнология и фотонные кристаллы. Монографический сборник на основе пленарных докладов II Российского межрегионального симпозиума. Калуга. М.: ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2004. – С.195−212.

21. Самойлович М.И., Талис А.Л. Особенности структурной реализации аппарата расслоенных пространств для нанокластеров, как конструкций алгебраической геометрии // Нанотехнология и фотонные кристаллы. Монографический сборник на основе пленарных докладов II Российского межрегионального симпозиума. Калуга. М.: ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2004. – С.213−243.

22. Lord E.A. Helical Structures: The Geometry of Protein Helices and Nanotubes // Structral Chemistry. – 2002. – V.13, N3/4. – P.305–314.

23.Таланов В.М. О структурном единстве живой и неживой природы // Изв. вузов. Сев. – Кавк. регион. Естеств. науки. – 1994. – N3. –С. 16 – 20.

24. Таланов В.М. В.И. Вернадский и проблема происхождения жизни // «Творческое наследие В.И. Вернадского и современность» («Вернадские чтения»): Доклады и сообщения 3-й междунар. науч. конф. 22–24 мая 2003 г. в г. Донецке. – Донецк: ДонНТУ. – 2003. – С. 84–87.

25. Терри А. Браун. Геномы / Пер. с англ. – М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2011. – 944 с.

26. Вирусология: В 2Т. М.: Мир. – 1989. – Т. 1. – 340с.

27. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Структура минералов. – М.:Мир. – 1987. – 390с.

28. Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O`Keeffe M., Yaghi O.M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Poros and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks// Acc. Chem. Res. – 2001 –V.34. – P.319-330.

30. Donnio B., Guillon D. Liquid Crystalline Dendrimers and Polypedes //Adv. Polym. Sci. – 2006. – V.201. – P.45–155.

31. Hubert H., Devouarad B., Garvie L.A.J., O`Keeffe M., Buseck P.R., Petuskey W.T., McMillan P.F. Icosahedral packing of B_{12} icosahedra in boron suboxide (B_6O) // Nature. – 1998. – V.391. – P.376-378

32. Mackey A.L. A dense non-crystallgraphic packing of equal spheres // Acta Crystallogr. – 1962. – V.15. – P.916–918.

33. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н. Кластеры и коллоидные металлы в катализе // Ж.общей химии. – 2002. – Т.72, N4. – С.550–560

34. Saida J., Matsushita M., Inoue A. Nanoicosahhedral phase formation by crystallization of Zr-based ternary glassy alloys//Scripta Mater. – 2001. – V.44, N8/9. – P.1245–1249.

35. Double D.D., Helawell A. Cone-helix growth forms of graphite // Acta Metall. – 1974. –V.22, N4. – P.481–487.

36. Goldberg D., Bando Y., Kurashima K., Sato T. Synthesis and characterization of ropes made of BN multiwalled nanotubes //Scripta Mater. – 2001. – V.44, n.8/9. – P.1561–1565.

37. Shubert U., Gao Y., Kogler F.R. Tuning the properties of nanostructured inorganic-organic hybrid polymers obtained from metal oxide clusters as building blocks//Progress in Solid State Chemistry. –2007. – V.35. – P.161–170.

38. Shenhar R., Rotello V.M. Nanoparticles: Scaffolds and Building Block //Acc. Chem. Res. – 2003. – V.36. – P.549–561.

39. O`Keeffe M., Eddaoudi M., Hailan Li, Reineke T., Yaghi O.M. Frameworks for extended solids: geometrical design principles// J. Solid State Chemistry. – 2000. – V.152. – P.3–20.

40. Li H., Hailan Kim J., Groy T.L, O`Keeffe M., Yaghi O.M. 20A $Cd_4In_{16}S_{35}^{14-}$ Supertetrahedral T4 cluster as bulding units in decorated cristobalite frameworks// J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V.123. – P.4867–4868.

41. МаккейА.Л. De nive quinquanangula – опятиугольныхснежинках // Кристаллография. – 1981. – Т.26, в.5. – С. 910–919.

42. Шевченко В. Я., Мадисон А. Е., Шудегов В.Е. Структурное разнообразие наномира // Физика и химия стекла. – 2003. – Т.29, N6. – С. 799–806.

43. Шевченко В. Я., Самойлович М. И., Талис А. Л., Мадисон А. Е. О строении икосаэдрических кеплератов и их производных // Физика и химия стекла. – 2005. – Т.31, N3. – С. 538–543.

44. Шевченко В. Я., Мадисон А. Е.Икосаэдрический алмаз // Физика и химия стекла. 2006. – Т.32, N3. – С. 161–165.

45. Шевченко В. Я., Мадисон А. Е., Юрьев Г.С. Строение наноалмазов // Физика и химия стекла. 2006. – Т.32, N3. – С. 361–368.

46. Шевченко В. Я., Мадисон А. Е. Структурные превращения в углеродных наночастицах // Физика и химия стекла. 2006. – Т.32, N1. – С. 530–535.

47. Kroto H.W. Carbon onions introduce new flavour to fullerene studies // Nature. – 1992. – V.359. – P.670–673.

48. Henning Th. Carbon in the Universe // Science. – 1998. – V.282. – P.2204–2214.

49. Terrones M., Terrones G., Terrones H. Structure, chirality and formation of gigant icosahedral fullerenes and spherical graphitic onions // Structural Chemistry. – 2002. – V.13, n.3/4. – P.373–384.

50. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Юрьев Г.С., Иванов Ю.Ф. Сосуществование кубической и тетрагональной структур в наночастице иттрий-стабилизированного диоксида циркония // Неорган. матер. – 2001. – Т. 37, № 9. – С. 1117–1119.

51. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е., Глушкова В.Б. Строение ультрадисперсных частиц-кентавров диоксида циркония // Физ. и химия стекла. – 2001. – Т. 27, № 3. – С. 419–428.

52. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Мадисон А.Е., Ли Дж. Й. Исследование структуры наночастиц диоксида циркония методом электронной микроскопии высокого разрешения // Физ. и химия стекла. – 2002. – Т. 28, № 5. – С. 459–464.

53. Alok Singh, Tsai A.P. On the cubic W phase and its relationship to the icosahedral phase in Mg-Zn-Y alloys // Scripta Mater. – 2003. – V. 49, No 2. – P. 143–148.

54. Mitsuhashi T., Ichihara M., Tatsuke U. Characterization and stabilization of metastabile tetragonal ZrO_2 /J. Amer. Ceram. Soc. – 1974. – V.57, N.2. – P.97–101.

55. Шевченко В. Я., Самойлович М. И., Талис А. Л., Мадисон А. Е.Наноструктуры с когерентными границами и локальный подход // Физика и химия стекла. 2004. – Т.30, N6. – С. 732–748.

56. Бульенков Н.А. Роль модулярного дизайна в изучении процессов самоорганизации // Материаловедение. – 2006. – в.9. – С.2–14.

57. Lehn J–M. Programmed Chemical Systems: Multiple Subprograms and Multiple Processing / Expression of Molecular Information // Chem. Eur. J. –2010. – V.6, №12. –P.2097–2102.

Глава 5.
ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О САМООРГАНИЗАЦИИ В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Природа химической связи электромагнитная [1–18]. Электромагнитное взаимодействие проявляется в химических превращениях веществ, в химических реакциях формирования нанообъектов и наноструктур. Химическое взаимодействие сопровождается перераспределением электронной плотности атомов, разрушением и образованием связей между атомами в молекулах.

5.1. Химическое взаимодействие

В химических науках принята **классификация взаимодействия атомно–молекулярных объектов в терминах типов (видов) химической связи**. Объектами химии, химическими индивидами, являются атомы, ионы, радикалы, молекулы, кластеры, их агрегаты, а так же элементы предшествующего структурного уровня материи – атомные ядра и последующего уровня – макротела [1–18].

Совокупность химически связанных атомов (в молекулах, кластерах или кристаллах) представляет собой сложную систему атомных ядер и электронов. Описание химической связи в веществе по своей сути представляет собой выяснение характера размещения атомных ядер и распределения электронной плотности между ними. В зависимости от характера распределения электронной плотности в веществе различают три основных типа химической связи: **ковалентная, ионная и металлическая,** а также несколько видов **межмолекулярного** взаимодействия.

Межатомное взаимодействие происходит путем **обобщения или передачи** внешних (называемых валентными) электронов.

Ковалентная связь возникает **между атомами** одинаковых (или различных, но с близкими значениями электроотрицательностей) химических элементов посредством образования общих пар электронов с противоположными спинами. При этом возможно либо симметричное распределение общей электронной плотности между атомами (**неполярная ковалентная связь**), либо асимметричное – электронная плотность смещена к атому более электроотрицательного элемента (**полярная ковалентная связь**). Важнейшим свойством ковалентной связи является **насыщаемость** – способность атома образовывать предельное число двухцентровых электронных связей с другими атомами. Вследствие насыщаемости ковалентной связи молекулы имеют определенный состав и существуют в виде дискретных частиц с определенной структурой. Поскольку атомы имеют различный характер распределения электронной плотности (различная форма валентных электронных облаков), их взаимное перекрывание может осуществляться по определенным, выделенным направлениям пространства. Поэтому ковалентная связь характеризуется **направленностью.**

Разновидностью ковалентной связи является **донорно-акцепторная** связь, механизм образования которой заключается в образовании общей электронной пары за счет пустой орбитали одного атома (или молекулы) – акцептора и электронной пары другого атома (или молекулы) – донора.

Энергия ковалентных химических связей имеет наибольшее значение среди других видов химической связи (табл. 5.1). Так, например, в неполярной молекуле азота, имеющей тройную связь между атомами азота, эта энергия равна $E_{св}$ = 940 кДж/моль, в полярной молекуле CO энергия связи между атомами углерода и кислорода достигает еще большей величины – 1100 кДж/моль. В ковалентных кристаллах энергия связи возрастает по сравнению с энергией связи в соответствующих молекулах. Так, например, в молекуле BN – энергия связи 1110 кДж/моль, а в её кристаллической решетке, имеющей структуру сфалерита, – 1260 кДж/моль [12].

При взаимодействии атомов, значительно различающихся по электроотрицательности, происходит передача электронной пары к атому более электроотрицательного элемента и образование двух типов заряженных ионов. **Между ионами** (один из которых имеет лишний электрон по сравнению с атомом, а у другого электрона не хватает) образуется **ионная связь**. Электрические заряды ионов обусловливают их взаимодействие посредством электрического поля, которое имеет симметрию шара. Поэтому ионная связь (в отличие от ковалентной) характеризуется ненасыщенностью и ненаправленностью. Кулоновские силы между ионами уменьшаются пропорционально $1/r^2$. Энергия ионных связей сравнима с энергиями ковалентных связей (табл. 5.1).

Конечно, разделение связей на ионную и ковалентную несколько условно, кристаллохимики используют понятие о доле ионности или ковалентности, определяющей химическую связь в кристаллах.

Металлическая связь отличается от ковалентной связи своим делокализованным характером, т.е. **обобществлением внешних валентных электронов всех атомов**, принадлежащих кристаллу. При этом образуется электронный газ, обусловливающий отличительные свойства металлов и сплавов – тепло- и электропроводность, пластичность, блеск и другие свойства. Сильно делокализованная металлическая связь позволяет рассматривать металл как плотноупакованную структуру из положительно заряженных ионов, связанных друг с другом коллективизированными электронами. Энергия кристаллической решетки у различных металлов сильно отличается, однако, меньше, чем у ковалентных и ионных кристаллов: 86 кДж/моль у натрия, 250 кДж/ моль у меди, 350 кДж/моль у железа и хрома, 885 кДж/моль у вольфрама [12].

Межмолекулярное взаимодействие осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса. Это взаимодействие заключается в электростатическом притяжении молекул. Его подразделяют на **ориентационное, индукционное и дисперсионное**. Наиболее существенными среди них являются **дисперсионные силы** (так называемые силы Лондона), которые действуют между нейтральными неполярными молекулами. Возникновение дисперсионных сил можно объяснить образованием мгновенных дипольных моментов вследствие флуктуации в электронной оболочке молекулы. Эти дипольные моменты индуцируют в соседних молекулах моменты противоположного знака, и, таким образом, происходит притяжение молекул. Хотя в случае отсутствия у молекулы постоянного дипольного момента средний по времени дипольный момент, возникающий в результате флуктуации, равен нулю, средняя по времени сила притяжения все же отлична от нуля. Она определяется средним квадратом дипольного момента (он всегда положителен). Величина дисперсионной силы быстро убывает с расстоянием и становится равной нулю при расстоянии между молекулами в несколько ангстрем. В случае электрически асимметричных молекул (обладающих постоянным дипольным моментом) к дисперсионным силам добавляются **ориентационные силы** диполь-дипольного взаимодействия между полярными молекулами, которые вызывают дополнительное притяжение, а также ориентацию молекул, приводя к упорядоченному расположению. Ориентирующее влияние постоянного дипольного момента уменьшается при повышении температуры и усилении теплового движения молекул. Кроме того, молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом, в определенной степени поляризуют друг друга, т. е. создают **индуцированный** дипольный момент. Как правило, дисперсионные силы преобладают (за исключением случая жидкостей с сильно полярными молекулами) и их характерным свойством является аддитивность, т. е. дисперсионную силу, возникающую при взаимодействии нескольких молекул, можно вычислить как сумму сил парных взаимодействий отдельных молекул.

Одной из специфических разновидностей межмолекулярных связей является **водородная связь.** Она была открыта М.А. Ильинским и Н.Н. Бекетовым в конце XIX века. Водородную связь можно рассматривать как особый вид диполь–дипольного взаимодействия. Положительно поляризованный и очень малый по размеру атом водорода (протон), присоединенный к электроотрицательному атому (например, фтора, кислорода, азота или группе, от-

рывающей у водорода электрон), притягивается к диполю соседней молекулы или функциональной группы. Благодаря своей относительно сильной и направленной природе водородная связь считается ключевым взаимодействием в супрамолекулярной химии и в химии живого вещества [7]. Поэтому остановимся подробней на водородной связи. Водородные связи определяют структуру многих супрамолекулярных молекул, белков, ферментов, ДНК. Энергия водородной связи изменяется в широких пределах от 4 до 120 кДж/моль. Различают сильную, среднюю и слабую водородные связи.

Сильная водородная связь имеет энергию 60–150 кДж/моль, длину связи 0.12–0.15 нм, углы между связями 175–180°. Она реализуется, в частности, в газовых димерах, HF– комплексах и др.

Средняя по силе взаимодействия водородная связь имеет энергию 16–60 кДж/моль, длину связи 0.15–0.22 нм, углы между связями 130–180^{o}. Она проявляется, например, в водных растворах кислот, спиртов, биомолекул.

Слабая водородная связь имеет энергию меньше 12 кДж/моль, длину связи 0.22–0.32 нм, углы между связями 90–150^{o}. Особенно важным для биоорганической химии является образование слабых водородных связей за счет нескомпенсированных взаимодействий между атомами водорода и углерода в группах C–H····. В образовании слабых водородных связей могут участвовать и атомы элементов III, IV и следующих периодов.

Неполярные молекулы, не способные образовывать водородные связи, отталкиваются молекулами воды (которые образуют водородные связи между собой), а в конденсированном состоянии такие вещества не смачиваются водой и не набухают в ней. Этот эффект называют **гидрофобным взаимодействием**, как результат взаимного отталкивания отрицательно заряженных непроницаемых электронных оболочек неполярных молекул и образованных ими частиц, он проявляется в плохой смешиваемости и растворимости вещества в воде, в расслоении водно-масляных эмульсий. Энергия гидрофобных взаимодействий не велика, но они играют важную роль в процессах самоорганизации в растворах. Гидрофобны чистые металлические поверхности, углеводороды, полимеры, графит, сера и т.д. Противоположный случай – гидрофильное взаимодействие, оно наблюдается в тех случаях, когда молекулы вещества притягиваются молекулами воды, а вещества растворяются в воде или хорошо набухают в ней, к ним относятся глинистые минералы, углеводы, белки.

В органической химии ароматических соединений большую роль играют **стекинг–взаимодействия** [5] (или **π-π взаимодействие**) – это нековалентное взаимодействие между органическими соединениями, содержащими ароматические компоненты. π-π взаимодействия вызываются межмолекулярным перекрыванием p-орбиталей в π-сопряженных системах, так что они становятся сильнее, поскольку число π-электронов возрастает. В π-π взаимодействие вовлечены исключительно плоские ароматические соединения, такие как антрацен, трифенилен, коронен, по причине наличия делокализованных π-электронов. Это взаимодействие, несколько более сильное, чем другие нековалентные взаимодействия, играет важную роль в различных областях супрамолекулярной химии. Стекинг–взаимодействия характеризуются энергией 5–80 кДж/моль. Существует два основных типа π–π–стэкинга: «плоскость к плоскости» (расстояние между плоскостями порядка 0.35 нм) и «торец к плоскости» (рис. 5.1). Известны также промежуточные варианты стекинга.

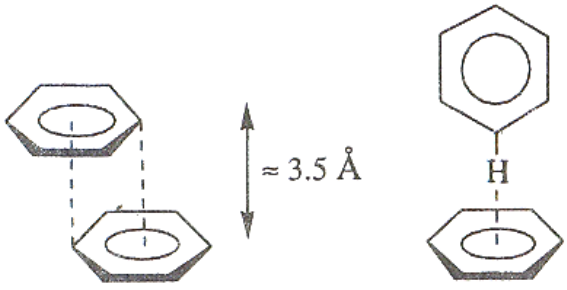


Рис. 5.1. *π–π*–стэкинг–взаимодействия: «плоскость к плоскости» и «торец к плоскости»

В координационной химии (в химии комплексных соединений) принято выделять **координационную связь** – электростатическое взаимодействие между атомами (или ионами) комплексообразователя и молекулами (или ионами) лигандов. Кроме того, возможно донорно–акцепторное взаимодействие, в котором комплексообразователь предоставляет для связи пустые, вакантные орбитали, а лиганды – электронные пары, т.е. также образуются электронные пары связи. Энергия координационного взаимодействия может быть примерно от 4 кДж/моль (что сопоставимо с энергией тепловых флуктуаций) до 450 кДж/моль (как в ковалентной или ионной связях). Координационная связь направленная, а направление связей определяется преимущественно электронной структурой комплексообразователя. **Хелатный эффект** выражается в значительно большей устойчивости комплекса бидентантных лигандов (дважды связанных с катионом металла) по сравнению с устойчивостью близких по природе монодентантных лигандов (каждый лиганд имеет по одной связи с комплексообразователем). Так константа устойчивости комплекса, образуемого ионом Ni^{2+}с бидентантным этилендиамином $[Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$, в 10^8 раз больше, чем с монодентантным аммиаком $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. **Макроциклический эффект** обусловлен образованием многих центров связывания комплексообразователя с лигандами, гостя с хозяином, и иногда даже пространственного изменения структуры хозяина таким образом, что происходит «укутывание» гостя хозяином. Макроциклический эффект делает циклических хозяев, таких как **коранды** (например, краун-эфиры) более стабильными (примерно в 10^4 раз), чем ациклические **поданды** с центрами связывания того же типа [7].

Межкластерное взаимодействие [13–18]. Свободные кластеры металлов притягиваются при сближении независимо от их размера, они при этом растягиваются навстречу друг другу, их межатомные расстояния увеличиваются. Они стремятся войти в контакт почти без изменения начальной атомной структуры. То есть, агрегирование металлических частиц происходит безбарьерно и не требует термической или иной активации. Энергия взаимодействия кластеров $A1_6$–$A1_6$ изменяется от –5 эВ до 0 на расстояниях от 0.05 нм до 4 нм. Взаимодействие между кластерами кремния Si_5+ Si_5 происходит с перестройкой структуры и требует затраты энергии активации 1.8 эВ. Кластеры Si_{10}+Si_{10} более устойчивы (чем Si_5), а конечная частица Si_{20} оказалась менее устойчива (энергия связывания равна 0.3 эВ). Для прочного соединения таких кластеров необходима термическая активация, которая способствует разрыву старых связей и формированию новой более устойчивой атомной структуры [13].

Интересно отметить, что стабильные кластеры диоксида циркония Zr_6O_{12} + Zr_6O_{12} отталкиваются друг от друга, а нестабильные кластеры Zr_7O_{14} + Zr_7O_{14} проявляют сильное безбарьерное притяжение.

Для золей и суспензий γ–$A1_2O_3$ характерно наличие граничных слоев воды у поверхности частиц, а следовательно, и проявление дальнодействующих структурных сил. Положительно заряженные наночастицы γ–$A1_2O_3$ коагулируют с образованием агрегатов на расстояниях примерно 20 нм (до 92 и даже до 388 нм) [13, 18].

Обнаружены эффекты дальнодействия химического взаимодействия в разных областях физики конденсированного состояния вещества (ориентированный рост через аморфные буферные слои, в процессах ионной имплантации, в капиллярных процессах жидких пленок, в плавлении металлических поверхностей, в явлениях адсорбции и др.) Доказано дальнодействие химического взаимодействия в твердофазном синтезе, в эффекте Киркендаля через барьерные слои Fe толщиной 420–850 нм [15].

Взаимодействие металлических и неметаллических кластеров осуществляется за счет поверхностных плазмонов, экситонов или магнонов [79]. **Плазмоны** – это квазичастицы, описывающие колебания электронов вокруг тяжелых ионов в плазме металлических твердых тел, для плазмонов характерно дальнодействие кулоновских сил. **Экситоны** – квазичастицы, соответствующие электронным возбуждениям в кристаллах диэлектриков или полупроводников, мигрирующих по кристаллу. **Экситоны** – это электронное возбуждение

системы отдельных молекул, благодаря межмолекулярным взаимодействиям оно распространяется по кристаллу в виде волн. Это водородоподобное связанное состояние электронов проводимости и дырки в полупроводниках). **Экситонноевзаимодействие** более характерно между неметаллическими наночастицами [36]. Взаимодействие полупроводниковых наночастиц может происходить по двум механизмам: перенос электронным обменом и резонансный обмен энергией. Для электронного переноса необходимо перекрывание волновых функций наночастиц, которое обычно происходит при расстояниях между частицами меньше 2 нм. Например, при увеличении размера частицы от 3.4 до 5.1 нм энергия взаимодействия частиц CdTe уменьшается от 40 до 0 МЭВ. Резонансный перенос энергии происходит в наночастицах на расстояниях 2–10 нм (как результат диполь-дипольного взаимодействия между наночастицами). Экситон, образованный одной наночастицей быстро мигрирует к другой, более крупной наночастице с меньшей шириной запрещенной зоны. Следствием этого является изменение фотолюминесценции, что используют в качестве диагностического признака наносостояния. В смешанных ансамблях металлических и полупроводниковых наночастиц при взаимодействии **экситонов и плазмонов** могут проявляться множество эффектов взаимодействия, таких как перенос энергии, усиление эмиссионных свойств, сдвиги длин волн фотолюминесценции, различные резонансные явления и др. Возможен плазмонный резонанс металлических наночастиц в присутствии полупроводниковых, перенос энергии от полупроводниковых наночастиц к металлическим. Т.е., происходит конкуренция между усиленной абсорбцией и эмиссией полупроводниковых наночастиц и безизлучательной диссипацией энергии за счет усиленного плазмонами резонансного переноса энергии. **Плазмон–экситонное** взаимодействие очень чувствительно к пространственному расположению частиц, их форме, размеру и количественному соотношению металлических и полупроводниковых наночастиц. Этим состоянием можно управлять, изменяя расстояние между наночастицами.

Магнитное взаимодействие характерно для наночастиц, проявляющих сильные ферромагнитные (или ферримагнитные) свойства. При этом увеличение барьерной энергии замедляет магнитную релаксацию отдельных наночастиц. Наблюдаются сильные взаимные ориентационные эффекты с формированием различных ансамблей наноструктур (более прочных агрегатов наночастиц по сравнению с диамагнитными (немагнитными) структурами).

В таблице 5.1. приведены известные типы химического взаимодействия и некоторые их особенности.

Химические взаимодействия структурных элементов живой материи. Природа взаимодействия в биологических объектах электромагнитная и рассматривается с позиций теорий химических связей [5–10].

Так, например, **первичная структура** и свойства полимерных молекул ДНК и РНК определяются взаимодействием составляющих их молекулярных фрагментов **нуклеотидов и нуклеозидов**, которые образованы биогенными атомами углерода, водорода, кислорода, азота и фосфора посредством прочных ковалентных связей, порядка сотен и тысяч кДж/моль. Это верхний энергетический предел химических взаимодействий в живых организмах.

Вторичная структура молекул ДНК – комплекс двух закрученных вправо относительно общей оси нуклеотидных цепей – организуется посредством преимущественно водородных связей между группами –CO– и –NH–. Углерод–фосфатные цепи ориентированы на периферию молекулы, а комплементарные азотистые основания внутрь приблизительно под прямым углом к оси молекулы. Полимерные молекулы ДНК содержат до 10^9 пар нуклеотидов (геном человека – $4 \cdot 10^9$ пар). Масса молекулы ДНК составляет ~ $15 \cdot 10^{-15}$ г.

Закручивание, сворачивание спиралей ДНК посредством взаимодействия разных функциональных групп полипептидных звеньев (преимущественно слабое межмолекулярное ориентационное и дисперсионное взаимодействие) формирует **третичную структуру** молекул (процесс происходит практически без изменения параметров вторичной структуры).

Таблица 5.1

Типы химических связей и их характеристики

Тип химической связи	Энергия связи, кДж/моль	Особенности связей. Длина, углы между связями
Ковалентная	100 –1100	Межъядерное расстояние 0.074 – 0.18 нм
Ионная	100 – 1020	Межъядерное расстояние 0.18 – 0.4 нм
Металлическая	86 –885	Межъядерное расстояние 0.1 – 0.4 нм
Координационная	4 – 420	Межъядерное расстояние 0.1 – 5 нм
Межмолекулярное взаимодействие: ориентационное индукционное дисперсионное	 0 – 36 0 – 20 0.17 – 16	Зависимость от расстояния $1/r^3 – 1/r^6$ Зависимость от расстояния $1/r^6$
Водородная связь: сильная средняя слабая	 5 –150 16–60 < 5	 0.12–0.15 нм; углы 175 – 180° 0.15 – 0.22; углы 130 – 180° 0.22 – 0.32; углы 90 – 150°
«катион–π– взаимодействия»	5 – 80	0.22 – 0.32; зависимость от расстояния $1/r^2 – 1/r^4$
«π–π–стэкинг–взаимодействие»	до 80	0.35 нм; зависимость от расстояния $1/r^3 – 1/r^6$
Межкластерное взаимодействие		0.05 – 4 нм
Межчастичное взаимодействие в дисперсных средах: ближние коагуляционные контакты дальние коагуляционные контакты	 10^{-8}–10^{-6}* 10^{-8}–10^{-6}*	 1 – 10 нм 10– 100 нм
Межчастичное взаимодействие посредством экситонов, плазмонов и магнонов	0–$6.5\cdot10^{-15}$	0–10нм
Гидрофобное взаимодействие:	0.1 – 20	1 →100 нм; угол смачивания θ > 90°
Взаимодействие белковых молекул во внутриклеточной среде	$4\cdot10^{-24}$ Дж	

* Ньютон на контакт

В клетках организмов многие белковые молекулы образуют упорядоченные глобулярные (**четвертичные)** структуры посредством отдельных относительно слабых межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий, вследствие синергетических эффектов, приводящих к достаточно высокой устойчивости.

Слабое межмолекулярное ориентационное и дисперсионное взаимодействие белковых молекул в жидкой внутриклеточной среде может быть очень мало, до ~ 1 kT, $4\cdot10^{-24}$ Дж. Особенности взаимодействия белковых молекул зависят от свойств поверхности молекул, пространственной структуры, от состава внутриклеточной жидкости, осмотического давления внутри клетки. Таким образом, взаимодействие биологических объектов характеризует **низкая энергия связанности.**

Особенности химического взаимодействия в биологических объектах продолжают интенсивно изучать. Сейчас мы пока не знаем, насколько представление о свойствах изолированных (изученных, идеализированных) молекул ДНК отличаются от свойств молекул ДНК в живой клетке. Поэтому синтез даже небольшого нуклеотида постадийной конденсацией фосфатных остатков представляет собой фундаментальную сложную задачу.

5.2. Общие представления о самоорганизации

Самоорганизация – это процесс спонтанного структурообразования [19–59, 68–78]. Две противоположные грани мироздания – порядок и хаос, неразрывно динамически взаимосвязаны, т.е. хаос может быть обращен в порядок, а порядок – в хаос. Соотношения между ними асимметрично: превращение порядка в хаос – это фундаментальный тренд

эволюции изолированных систем, а образование упорядоченных структур требует особых условий в открытых системах.

Гравитационное поле собирает космическую пыль в небесные тела, вся Вселенная как открытая система эволюционирует в сторону создания различных структур. Если система достаточно удалена от равновесия, то в ней могут спонтанно образовываться упорядоченные (диссипативные) структуры, они существуют за счет рассеяния (диссипации) получаемых веществ и энергии.

Понятие **самоорганизация** широко используется в различных областях науки для описания процессов самопроизвольного упорядочения однородных объектов, структур, состояний, явлений, сопровождающихся качественными или количественными изменениями свойств рассматриваемых систем [19–59].

В философской литературе *самоорганизация* трактуется как **процесс (явление) создания, воспроизводства или совершенствования сложных динамических систем**. Общие отличительные особенности самоорганизации:

1) она присуща только системам высокого уровня сложности;

2) возможна только в системах с большим количеством элементов;

3) характерна для неустойчивых хаотических систем со слабым взаимодействием между элементами (это не необходимое свойство);

4) характеризуется целенаправленностью процесса;

5) имеет естественный характер;

6) является спонтанным, самопроизвольным процессом;

7) протекает при взаимодействии с окружающей средой, но относительно независимо от среды.

Самоорганизация возможна как зарождение организации, возникновение из некоторой совокупности целостных объектов определенного структурного уровня организации материи новой целостной системы более высокого уровня. При этом возможно образование сразу и нескольких иерархических уровней. Кроме того, самоорганизация проявляется как поддержание определенного уровня организации при изменении внешних или внутренних условий функционирования (системы с отрицательной обратной связью). Самоорганизация обусловливает развитие систем, которые способны накапливать и использовать прошлый опыт. Венцом самоорганизации в Природе является живой мир, растительный и животный, появление человека и разума.

Многочисленные наблюдения и исследования показывают, что система способна к самоорганизации только при возникновении определенных условий: существование некоторого надкритического интервала, отделяющего систему от состояния равновесия, и притока в систему энергии. Иными словами, можно определить некий процесс как процесс самоорганизации, если в ходе его система выходит из состояния термодинамического равновесия (хаоса) при условии «экспорта энтропии» и приходит в сравнительно более упорядоченное, нежели начальное, молекулярное состояние. Классическим примером самоорганизации являются автоколебательные реакции, в частности, реакция Белоусова–Жаботинского. Эта реакция представляет собой сложную совокупность окислительно-восстановительных процессов обратимого окисления ионов брома и церия в растворе малоновой кислоты. В автоколебательных реакциях самопроизвольно, без внешнего воздействия многократно обратимо протекают процессы, внешне выражающиеся в многократном обратимом изменением окраски раствора.

Результатом самоорганизации химических и биологических систем становится **возникновение нового,** относительно устойчивого эволюционного состояния, которое может оказаться началом следующего цикла:

состояние n→ неустойчивость→ самоорганизация → состояние n+1

Переходы между циклами носят характер **бифуркаций** (разветвлений) и во многом аналогичны фазовым переходам в термодинамике. При этом наблюдаются мощные **флук-**

туации (fluctuation – колебание), долгие времена релаксации, обширные пространственные корреляции, структуры на разных масштабах, особые спектры шумов. В сложных открытых системах, благодаря притоку энергии извне и усилению неравновесности, отклонения от состояния равновесия со временем возрастают, накапливаются, вызывают эффект коллективного поведения элементов и подсистем и, в конце концов, приводят к «расшатыванию» прежнего состояния и через относительно кратковременное хаотическое состояние системы приводят либо к разрушению прежней структуры, либо к возникновению нового порядка. Поскольку флуктуации носят случайный характер, то состояние системы после бифуркаций обусловлено действием суммы случайных факторов.

Суть самоорганизации заключается в том, что при условии обмена энергией, веществом и информацией с окружающей средой, эволюция открытой системы может протекать так, что возникают новые упорядоченные состояния с более низкой энтропией по сравнению с первоначальной. Такое состояние, чрезвычайно маловероятное с точки зрения равновесной термодинамики, может существовать чрезвычайно долго при стационарных условиях. Любая исследуемая система обладает пространственно-временной структурой, которая определяется протекающими в этой системе процессами, и для нее можно определить пороговые состояния, переход через которые ведет к качественному изменению ее организации. Цепь процессов самоорганизации есть эволюция системы, последовательность переходов от одного квазистационарного состояния к другому при определенных параметрах.

Основными характеристиками или свойствами самоорганизующихся систем являются следующие особенности их поведения (принципы формирования).

1. **Самоорганизующаяся система обменивается с окружающей средой энергией и информацией.** Следует отметить, что в ходе процессов самоорганизации любых систем, в том числе и в процессах жизнедеятельности, никогда не наблюдалось нарушений физических законов. Взаимные переходы хаос – порядок происходят в соответствии (не противоречат) со вторым началом термодинамики. Энтропия – основной параметр макроскопических систем, масштаб для определения ценности содержащейся в системе энергии и одновременно мера разупорядочения составляющих систему элементов. Самоорганизация возможна лишь при условии, что система способна к «экспорту» энтропии, но система способна «экспортировать» энтропию только в том случае, если поступающая в нее извне энергия обладает более высокой ценностью, нежели энергия, выводимая из системы; происходит преобразование энергии в ее специфические формы.

2. **Неустойчивость самоорганизующихся систем** в процессе эволюции претерпевает также состояния относительной стабильности, характеризующиеся определенными структурами. Самоорганизованные системы относительно устойчивы; усиление возмущений выше некоторых пороговых значений могут привести к разрушению образовавшейся структуры.

3. Макроскопическую структуру самоорганизующихся систем определяют внутренние управляющие параметры – **параметры порядка.** Именно они синхронизируют особенности протекания процессов самоорганизации.

4. Поведение микроскопических частей системы определяет **принцип подчинения.** Возникновение параметров порядка и их способность соподчиняться позволяют системе находить свою специфическую структуру при изменении управляющих параметров (внутренних и внешних) в широком диапазоне; системы могут проходить через иерархию неустойчивостей и сопровождающих их структур.

5. Самоорганизация элементов системы возможна лишь тогда, когда удаление системы от состояния равновесия превышает определенное **критическое значение управляющих параметров.** Возникновение самоорганизации связано с дискретными переходами и качественными изменениями в системе. Самоорганизация элементов системы возможна лишь при относительно высоких значениях вероятности **флуктуаций** состояния системы. Возникающие при этом точки **бифуркации** (разветвления) составляют переломные моменты самоорганизации; роль случайных факторов в окрестности точки бифуркации резко возрастает.

6. **Нелинейность процессов самоорганизации, наличие эффектов положительной обратной связи** обусловливают особенности их поведения и моделирования. Процессы самоорганизации относительно адекватно описываются методами феноменологической кинетики, термодинамики, детерминированной и стохастической **динамики** с использованиемпредставлений статистической физики.

7. **Самоорганизующаяся система способна к распознаванию образов.**

8. **Возникновение смысла.** В эволюции сверхсложных систем, таких как человек, рассматривается как возникновение нового качества самоорганизующихся систем.

Если рассматривать самоорганизацию как зарождение новой организации**,** возникновение из некоторой совокупности объектов новых объектов более высокого уровня, то следует отметить такие свойства как **активность, сопряженность и эмерджентность.**

Активность – движущая сила эволюции и онтогенеза. Активность не творит, а реализует, формирует более вероятные варианты из множества возможных. Самоорганизация – процесс, ведомый активностью и приводящий к новым сопряжениям. Она включает **самосборку**, но далеко выходит за ее рамки, сопровождаясь взаимоподстройкой элементов системы.

Сопряженность – атрибут, составная часть целостности объектов и упорядоченности их разнообразия. **Сопряженность** – взаимосвязь явлений, внешне не связанных. Усложнение форм сопряженности ведет к появлению новых уровней организации системы.

Эмерджентность – создание нового – другой аспект активности. Как и самоорганизация, это многоуровневое свойство. Возникновение звезды из пылинок или атома из элементарных частиц – есть эмерджентный акт. Возникновение нового уровня организованности, например, Вселенной, жизни, разума – очень редкий эмерджентный акт.

Следует отметить, что последователи Г. Хакена – В. Эбелинг и Р. Файстель [55] выделяют 12 принципов, характеризующих детерминированность самоорганизующихся систем.

1**. Принцип экспорта энтропии** (принцип накачки). Энтропия – это основной параметр всех макроскопических систем, масштаб для определения ценности содержащейся в системе энергии и одновременно мера разупорядочения составляющих систему элементов. Система способна экспортировать энергию только в том случае, если поступающая в нее извне энергия обладает более высокой ценностью, нежели энергия, выводимая из системы.

2. **Принцип преобразования энергии**. Часть подаваемой в систему энергии постоянно преобразуется в специфические формы энергии, обладающие высокой ценностью (энергия потока, разность концентраций, потенциалов и т.п.) и связана с когерентными формами движения.

3. **Принцип сверхкритического удаления.** Самоорганизация возможна лишь тогда, когда удаление системы от состояния равновесия превышает определенное критическое значение. Возникновение самоорганизации связано с дискретными переходами и качественными изменениями.

4. **Принцип нелинейности и обратной связи**. Процессы самоорганизации описывают законы нелинейной динамики.

5. **Принцип усиления**. В области перехода от одних структур к другим возникают мощные флуктуации; превышение критического значения некоторого параметра усиливает определенные моды флуктуаций, представляющие собой зародыши новых структур.

6. **Принцип внутренней обусловленности**. Структуры, возникшие в результате самоорганизации, обусловлены как граничными значениями, так и внутренними факторами.

7. **Принцип нарушения симметрии.** Появившиеся в результате самоорганизации структуры возникают, как правило, вследствие нарушения симметрии.

8. **Принцип параметра порядка** (принцип Хакена). Существуют специфические формы движения (называемые модами), которые координируют все движения элементов самоорганизующейся системы. Действия микроскопических элементов системы синхронизированы параметрами порядка.

9. **Принцип устойчивости**. Самоорганизующиеся системы относительно устойчивы при небольших возмущениях, при больших возмущениях возможно разрушение системы.

10. **Принцип фазовых переходов.** Процессы самоорганизации часто представляют собой фазовые переходы, происходящие при отклонении системы от состояния равновесия.

11. **Принцип ограниченной предсказуемости.** Возникают структуры регулярные, нерегулярные и хаотические.

12. **Принцип историчности**. Все структуры реального мира возникают в ходе эволюции.

Самоорганизация существует в природе на всех уровнях организации вещества и является основным процессом формирования и наноструктур. Эти общие принципы самоорганизации в полной мере применимы и к описанию процессов самоорганизации в химических системах.

Химические реакции являются многофакторными системами. Роль **внутренних управляющих параметров** в химических процессах выполняют свойства исходных взаимодействующих элементов – атомов, молекул, ионов, химических радикалов, особенности кристаллического строения продуктов реакции и т.д. **Внешними управляющими параметрами** являются условия протекания реакций: температура, давление, концентрации, способы доставки материала к элементарному акту взаимодействия, воздействие электрических и магнитных полей, и т.д. Выбор определенного технологического метода синтеза наночастиц определяется установлением главных управляющих параметров, обеспечивающих более или менее воспроизводимую заданную структуру и свойства формирующихся нанообъектов. Оптимальным вариантом разработки технологии синтеза является нахождение таких условий, при которых происходит самоорганизация и/или самосборка исходных реагентов с формированием заданной наноструктуры.

5.2.1. Самоорганизация атомов в процессе кристаллизации

Образование кристаллов из паров, растворов, расплавов, из вещества в твердом состоянии (аморфном или другом кристаллическом), а также при химических реакциях, осуществляется путем самоорганизации атомов, ионов или молекул. Для начала кристаллизации необходимо нарушение термодинамического равновесия в маточной среде – пересыщение, обусловленное отклонением температуры, концентрации, давления, электрического потенциала между фазами от их равновесных значений [40, 70,80, 81, 98].

В отличие от конденсации вещества (образования жидкой или неупорядоченной твердой фазы) кристаллизация завершается всегда упорядоченным строением конечного состояния вещества, т.е. кристаллизация есть частный случай конденсации вещества.

Крист́аллы (от греч.κρύσταλλος, первоначально – лёд, в дальнейшем – горный хрусталь, кристалл**) –** твёрдые тела, в которых атомы расположены закономерно, образуя периодическую пространственную укладку, описываемую 230 федоровскими группами. Каждый атом, ион или молекула в кристалле занимает строго определенное положение, находится на определенном расстоянии от других атомов, ионов или молекул. Отличительными свойствами кристаллов являются:

– наличие ближнего и дальнего порядка, строго фиксированное расположение по отношению друг к другу близлежащих и отдаленных структурных единиц;

– симметрия структуры, закономерность атомного строения, внешней формы и физических свойств;

– периодическая повторяемость определенного для каждого кристалла структурного фрагмента;

– способность самограняться, т.е. принимать определенную внешнюю форму, определяемую правильным внутренним строением (все кристаллы имеют плоские грани и прямые ребра – наиболее выразительный внешний признак кристаллов (рис. 5.2);

– постоянством внутреннего строения и внешней формы.

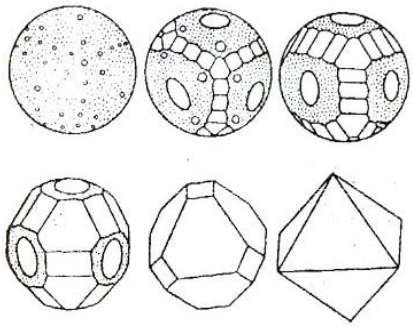


Рис. 5.2. Превращение сферически отшлифованного кристалла $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в равновесную октаэдрическую структуру [81]

Идеальный кристалл состоит из бесконечного множества элементарных ячеек, простирающихся в трех измерениях. Минимальный параллелепипед, который можно выделить из кристалла, повторяющаяся ячейка кристаллической решетки, называется **элементарной ячейкой**. Это основная характеристика любого кристалла. Для описания кристаллографической элементарной ячейки выбирают межатомные расстояния в трех координатных измерениях (***а, б,с***) и углы между ними α, β и γ [81, 98].

Многочисленные процессы образования твердых наночастиц сопровождаются образованием правильных, симметричных структур.

Способность кристаллов самограняться, т.е. принимать определенную внешнюю форму, определяемую правильным внутренним строением, может быть проиллюстрирована удивительным фактом – формированием октаэдрических кристаллов алюмокалиевых квасцов из сферически выточенных образцов (рис. 5.2) при длительном выдерживании в насыщенном растворе своей соли [81]. При небольшом колебании температуры в насыщенном растворе кристалл попеременно растёт или растворяется, и, хотя объём и масса кристалла при этом остаются постоянными, форма его меняется, постепенно приближаясь к равновесной – октаэдрической. Сначала на сфере диаметром 3 см появились мелкие площадки всех граней, а через 3.5 месяца сферический кристалл принимает форму правильного октаэдра, которая остается далее неизменной.

Кристаллизация в системе представляет собой кинетический переход типа «порядок–беспорядок», происходящий по определенной программе матричной сборки. В роли матрицы выступают зародыши кристаллизующейся фазы. И если в растворах первоначально образуются аморфные частицы, то рано или поздно происходит их кристаллизация.

Процесс кристаллизации как процесс самоорганизации атомов **осуществляется в два этапа:** возникновение зародыша–кластера **образующейся фазы, способного к дальнейшему росту и дальнейший** рост зародыша**.**

Наглядный пример формирования плотноупакованного металлоостова (ядра) 12-вершинного гигантского кластера приведен на рис. 5.3 [51].

Формирование гигантского кластера палладия происходит путем упаковки «магических» мелких кластеров (металлополиэдров), содержащих 1 + 12 + 42 + 92 + 162 + 252 = = 561 атом.

Для того чтобы предотвратить слипание частиц, их следует обработать некоторыми молекулами, способными взаимодействовать с поверхностными атомами малой металлической частицы. Таким образом, на поверхности частицы образуется «шуба» из молекул лигандов, препятствующая агрегации частиц. Установлено, что без стабилизаторов мелкие частицы диаметром менее 10 нм постепенно агрегируют (объединяются) в более крупные образования. Так, например, кластер Pd–561 стабилизирован 60 молекулами координированных (определенным образом ориентированных) лигандов фенантролина (phen–), а 180 анионов (OAc) выполняют функцию внешнесферических лигандов, располагаясь на периферии гигантского кластера-катиона $[Pd_{561}phen_{60}]^{180+}$ (рис. 5.4). На рис. 5.5.

представлен снимок этого кластера, полученный с помощью электронного микроскопа высокого разрешения.

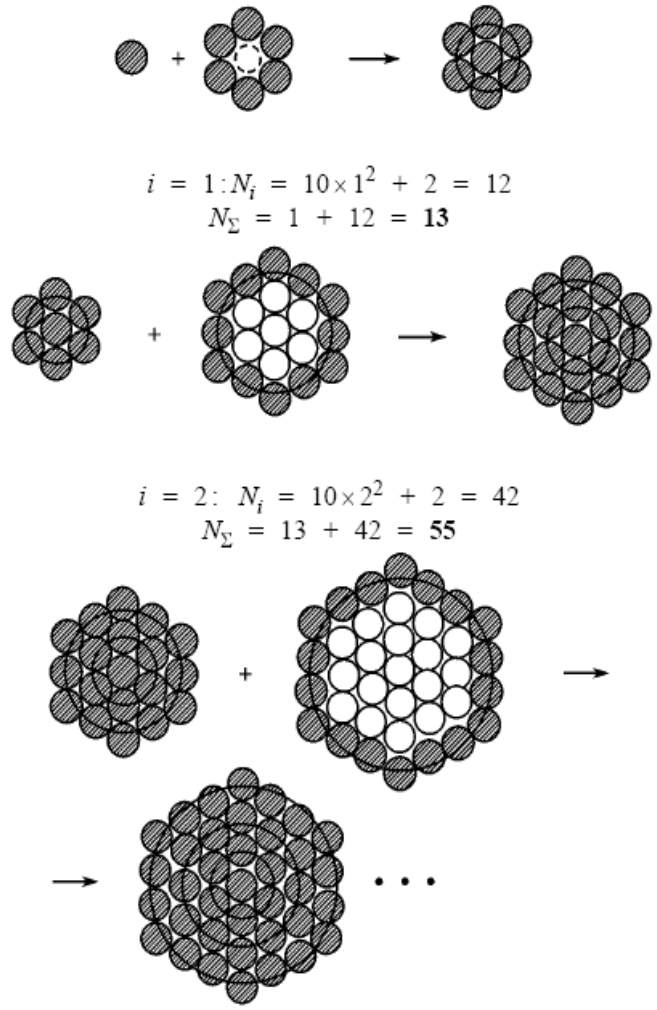


Рис. 5.3. Последовательность формирования гигантского кластера [51]

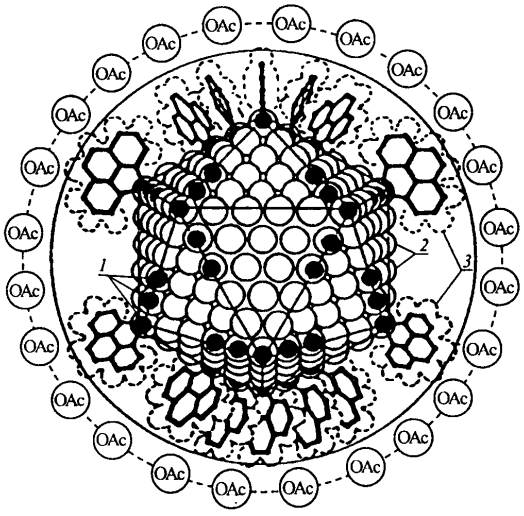


Рис. 5.4. Идеализированная структура гигантского кластера $Pd_{561}phen_{60}(OAc)_{180}$;
1 – атомы палладия металлического остова, связанные с координированными лигандами (phen);
2 – атомы палладия, не связанные с лигандами;
3 – ван-дер-ваальсовы контуры лигандов фенантролина (phen) [51]

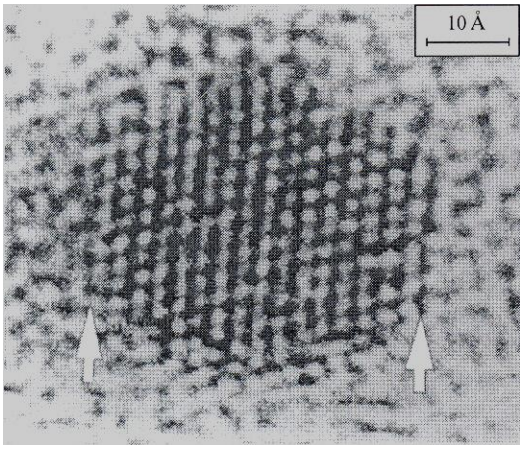


Рис. 5.5. Электронная микрофотография стабилизированного кластера палладия, образованного семнадцатью плотноупакованными атомными рядами и покрытого восьмислойной оболочкой молекул фенантролина. Стрелками указаны границы кластера [51]

Возникновениезародышей в растворах обусловлено стремлением системы к минимуму энергии, к состоянию термодинамического равновесия. Возникновение зародышей новой фазы в растворах происходит в результате **«узнавания»** атомами (ионами или молекулами) родственных по электронному строению и свойствам атомов и **когезии** их в более плотные, упорядоченные структуры. Процесс когезии (cohaesus – связанный, сцепленный) атомов приводит к образованию атомных аморфных и кристаллических кластеров, а молекулы (особенно органические) склонны предпочтительно формировать олигомеры и полимеры (одномерные, двумерные, трехмерные) или сложные супрамолекулярные структуры, а также самовоспроизводящиеся ансамбли живого. Различие между молекулами и кластерами на первом этапе формирования (когда число составляющих структурных единиц мало) практически отсутствует. Кластеры образуются и распадаются, а в результате многочисленных актов образования и распада происходит отбор наиболее устойчивых их конфигураций (так называемых магических кластеров).

Рост кластеров происходит путем присоединения атомов или молекул при пересыщении маточного раствора. Распад кластеров слабо зависит от пересыщения, но вероятность распада снижается по мере увеличения их размеров. Поэтому кластеры малого размера увеличиваются с небольшой скоростью, а крупные начинают быстро расти. **Кластеры, достигшие размера, при котором вероятность укрупнения равна вероятности его последующего распада, считают зародышами наночастицы** при гомогенной нуклеации. При этом каждый зародыш растет с различной скоростью путем присоединения новых атомов или молекул. **Рост зародышей** возможен из паров, растворов и в твердой фазе при сколь угодно малых пересыщениях и заканчивается (в зависимости от внешних условий) формированием аморфных или кристаллических макротел, нанокристаллического, полимерного, коллоидного или другого известного состояния вещества.

Одновременно с атомно-молекулярным ростом кластеров происходит их **агрегирование.** Избыточная энергия кластеров, их высокая реакционная способность, вызывают взаимодействие и с окружающей средой, и между собой с образованием агрегатов и агломератов, подобно агрегированию в порошках (рис. 2.32). Возможна также **рекристаллизация** наночастиц – увеличение размеров крупных частиц за счет растворения более мелких (или пересыщения), срастание отдельных наночастиц в агрегатах за счет выталкивания межчастичных примесей, совершенствование кристаллической структуры или кристаллизации аморфных наночастиц. Агрегирование и рекристаллизация наночастиц сопровождается рассеянием избыточной энергии. Агрегирование осуществляется преимущественно посредством слабых межмолекулярных связей, сил ориентационного, индукционного, дисперсионного взаимодействия, действия сил поверхностного натяжения и т.д., поэтому

агрегаты и агломераты так легко разрушаются при внешнем воздействии. На рис. 5.6 представлен агломерированны массив наночастиц Au.

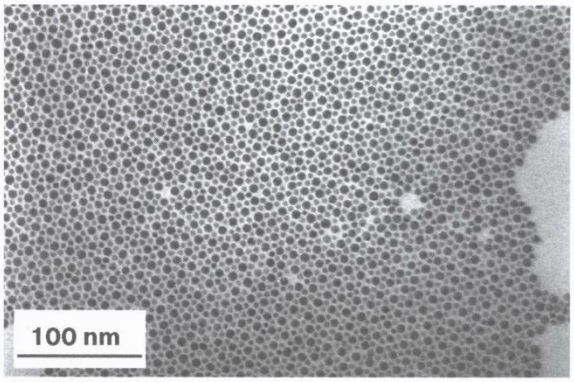


Рис. 5.6. Упорядоченный массив наночастиц золота [24]

При выдерживании в маточном растворе происходит **структурное упорядочение.** Кластеры в агрегатах и агломератах некоторое время сохраняют свою индивидуальность, но с течением времени границы между ними «залечиваются», размеры увеличиваются, возможно, выходят и за пределы нанодиапазона. Эти процессы называют **старением, созреванием** частиц в маточном растворе. «Залечиванию» границ кластеров препятствует механическое перемешивание; особенно эффективно влияет на «залечивание» введение в систему некоторых дополнительных веществ, например, поверхностно-активных.

Основная задача нанохимии состоит в предотвращении, торможении роста зародышей с заданными размерами на определенной стадии роста любыми известными способами: очень быстрым охлаждением, резким испарением растворителя, заменой растворителя, пассивированием заранее добавленными веществами, особенно поверхностно-активными и т.д. В растворах и расплавах закономерности образования и торможения роста зародышей–кластеров зависят от множества факторов, но самый действенный из них в растворах – это введение пассивирующих добавок. В чистом виде из растворов не удается получить стабильные наночастицы, они быстро растут или агрегируют.

В природе самоорганизация путём кристаллизации протекает разнообразными путями. Например, кислородные октаэдры кремния SiO_4^{4-} самоорганизуются с образованием всевозможных сочетаний (цепочечных, ленточных, плоских, цилиндрических, каркасных), образуя многочисленные минералы и синтетические материалы (рис. 4.21–4.23, 5.7 [70]).

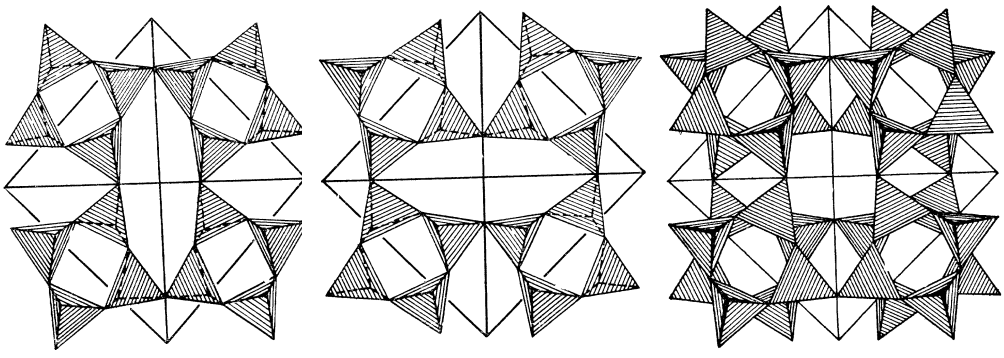


Рис. 5.7. Природная самосборка тетраэдров SiO_4^{4-} приводит к образованию структуры цеолита [70]

Результатом самоорганизации атомов является огромное разнообразие структурных типов кристаллов [81, 98–107].

5.2.2. Самоорганизация органических мономеров в полимеры

Молекулы большинства органических и некоторых неорганических соединений склонны к объединению и образованию сложных иерархических структур нанодиапазона [6, 40, 48, 62, 63, 69–73, 76, 78, 82, 91, 96, 97].

Простейшие молекулы–мономеры, образованные из атомов посредством прочных ковалентных связей, составляют первый, начальный уровень иерархической организации полимеров. Число структурных вариантов мономерных единиц относительно невелико. В качестве мономеров могут быть любые молекулы, особенно содержащие двойные связи C=C, C=N, C=O, C≡C и химические радикалы (валентно-ненасыщенные частицы).

Молекулы мономеров соединяются за счет наличия двойных и тройных связей, полярных функциональных групп, образуя димеры, тримеры, олигомеры, полимеры линейные, плоские, трехмерные – это второй уровень организации полимеров. Остановимся на этом вопросе подробнее.

Среди огромного числа известных полимеров наибольшее их число образуют органические молекулы на основе соединений углерода. Уникальная особенность углерода состоит в том, что его атомы объединяются в цепочки повторяющихся фрагментов различной длины. Таким путем формируются молекулы–гомологи различных классов органических соединений (алкенов, алкинов, аренов, и т. д.).

Реакции полимеризации и поликонденсации – процессы самоорганизации мономеров. Процессы полимеризации мономеров при определенных условиях происходят всегда с образованием многообразия составов (разного числа мономеров в полимере), характеризующихся разными молярными массами и размерами. Основные закономерности процесса полимеризации мономеров состоят в следующем.

1. Для **полимеризации** молекул углеводородных мономеров необходимо ввести (или создать в их среде) инициирущие активные центры: свободные радикалы, активные ионы, активные координационные комплексы или воздействовать физическими факторами, способствующими образованию химически активных центров (термическое, оптическое, ионизирующее облучение).

2. Специфической особенностью реакций полимеризации является то, что присоединение молекул мономера к активному центру происходит медленнее, чем последующее наращивание полимерной цепи присоединением молекул мономеров друг с другом. Такие процессы называют цепными реакциями. Выделить из такой смеси ди–, три– и тетрамеры и другие промежуточные продукты полимеризации обычно невозможно.

Процессы поликонденсации – это химические реакции полимеризации, отличающие тем, что в каждой молекуле мономера имеется не менее двух реакционноспособных групп (например, гликоли, аминокислоты, диизоцианаты и др.), или двух разных мономеров Поликонденсацию отличает многостадийность. Рост молекул полимеров прекращается, завершение процесса полимеризации наступает вследствие уменьшения концентрации молекул мономеров, наличия примесей, повышения вязкости системы, а также вследствии обратимости реакций и др. Проходя через стадии образования ди–, три–, тетрамеров и т. д., молекулярная масса продукта нарастает медленно, полимеры образуются лишь к концу процесса.

3. Очень важно, что процесс полимеризации можно остановить на любой промежуточной стадии и формировать олигомеры (полимеры с относительно малой степенью полимеризации) с заданной молярной массой.

Молекулы полимеров построены из большого числа мономерных углеводородных единиц, т.е. молекулярных фрагментов, последовательно соединенных друг с другом. Их химические свойства определяются в основном спецификой этих мономерных единиц. Они слабо зависят от числа мономерных фрагментов в цепи, т.е. от степени полимеризации. В то же время физические характеристики полимерных молекул при степени полимеризации порядка десятков–сотен тысяч мономерных единиц мало отличаются, если длина цепи полимера изменится

на несколько десятков или сотен единиц. Для низкомолекулярных полимеров характерно строгое соответствие между брутто–формулой и структурой молекулы.

Третичная структура образуется объединением полимеров в сложные молекулярные структуры за счет взаимодействия отдаленных в полимерной цепи мономерных групп [6]. Обычные представления молекул в газообразном или парообразном состоянии (как это принято для молекул неорганических соединений) у полимеров исключаются. Для того чтобы перевести молекулу полимера в газообразное состояние, необходима энергия, сравнимая с энергией химических связей, и при переходе в пар (при нагревании) полимерные молекулы разлагаются. Поэтому полимеры в конденсированных состояниях – в растворе, изотропном расплаве, аморфном, кристаллическом состояниях – различны по структуре.

Полимерные молекулы могут образовывать протяженные структуры, принимать форму статистического клубка или сворачиваться в компактные ансамбли. В молекуле полимера проявляется иерархия взаимодействий. Энергия ковалентных связей между атомами мономеров цепи намного больше суммарной энергии других взаимодействий. Поэтому каждое мономерное звено полимерной цепи закреплено, т.е. полимерная цепь **обладает фиксированной памятью.**

Определяющим параметром полимерной молекулы является число мономерных звеньев N>> 1. Полимерная цепь, образованная мономерными единицами, взаимодействие между которыми невелико, обладает значительной гибкостью. В гомополимерах на основе углеродных звеньев с одинарными связями возможны легкие конформационные переходы, которые приводят к множеству структур молекул полимеров. Величины энергетических барьеров между ними определяют пространственную конфигурацию цепи. Так молекула полиэтилена со степенью полимеризации ~ 20000 содержит ~ 20000 связей между группами CH_2, эта молекула может иметь 10^{9542} различных конфигураций – структурных изомеров. Максимальная длина такой вытянутой зигзагообразной молекулы (вследствие sp^3–гибридизации углы между группами CH_2~ 112°) может составить 2553 нм, средний радиус инерции 23 нм, а среднее расстояние между конечными элементами 57 нм. Полимерные молекулы в растворах способны сворачиваться в плотные глобулы, не содержащие внутри молекул растворителя (так называемый коллапс молекул полимера).

Взаимодействия между молекулами мономерных звеньев в цепи полимеров и между молекулами полимеров очень слабы, так как имеют ван-дерваальсову природу (возможны очень слабые водородные связи, обусловленные слабой поляризацией групп С–Н с разницей электроотрицательности атомов 0.3–0.4), поэтому взаимодействие не приводит к заметным изменениям в структуре.

Если в состав мономерных звеньев входят атомы кислорода, азота и других сильно электроотрицательных элементов, то в мономерах имеются сильно полярные группировки. Кроме того, мономеры способны к образованию дополнительных водородных и донорно-акцепторных связей. Так разница электроотрицательностей атомов О – Н равна 1.4 и энергия водородной связи этой группы достигает 36–150 кДж/моль. Именно водородные связи способны значительно изменять структурные характеристики полимерных молекул и увеличивать жесткость полимерных цепей.

Среди многообразия структур полимеров в растворах особое место занимают дендримеры (в кристаллографии дендриты) – разветвленные макромолекулы, включающие центральное ядро, промежуточные повторяющиеся единицы и концевые функциональные группы [6, 7, 63, 72, 88]. Их называют каскадными молекулами, так как они образуются в каскадных процессах (рис. 4.50, 4.51, 5.8). Их называют также фрактальными молекулами, а связанная с ними размерность пространства имеет дробное значение.

Каждый главный ветвящийся комплекс, выходящий из ядра, называется клином, т.е. дендример на рис. 5.8 имеет три клина, ветвление в каждой генерации с образованием трех ветвей.

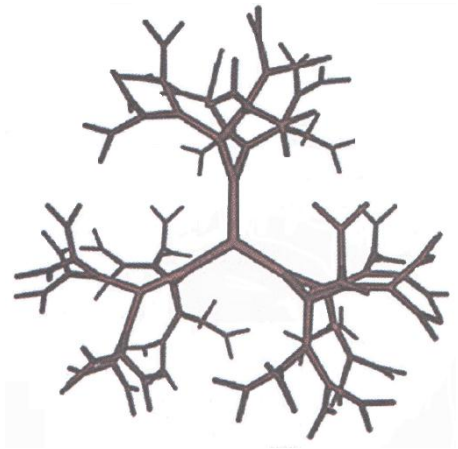


Рис. 5.8. Схематическое изображение пространственной структуры дендримера с тремя ветвлениями

Сополимеры – макромолекулы, содержащие два или более типов мономеров, а **блок–сополимеры** содержат эти основные типы элементов в виде длинных последовательностей одинаковых мономеров, называемых блоками. Например, диблоковый сополимер $(A)_m(B)_n$ содержит линейную последовательность из m мономеров типа A, объединенных через переходный сегмент с линейной последовательностью из n мономеров типа B. Для практического применения важны более сложные сополимеры, содержащие несколько или много мономерных последовательностей. Обычно блок-сополимер включает блоки с сильно различающейся растворимостью. В частности, диблок–сополимер, содержащий гидрофильную и гидрофобную составляющие, может формировать в водной среде как простые **сферические мицеллы**, так и сложные **ламелярные** и **двухфазные структуры**. Примеры самоорганизации некоторых образцов блоксополимеров – «волосатые наносферы», звездообразные полимеры и полимерные щетки – приведены на рис. 5.6, 5.10. Наносферы могут быть построены из одного длинного полимера $(A)_m$, который сворачивается с образованием поперечных связей между соседними фрагментами, придавая сфере жесткость. Выступы на поверхности наносферы состоят из другого сополимера $(B)_n$, прикрепленного к сферической поверхности из полимера $(A)_m$. Если длины выступов, образованных $(B)_n$, малы по сравнению с диаметром сферы, наноструктура называется «волосатая наносфера», а если сфера мала, а выступающие части длинные – звездообразным полимером (рис. 5.9). Если наносфера полая, то нити полимера $(B)_n$ могут также выступать из внутренней поверхности сферической оболочки.

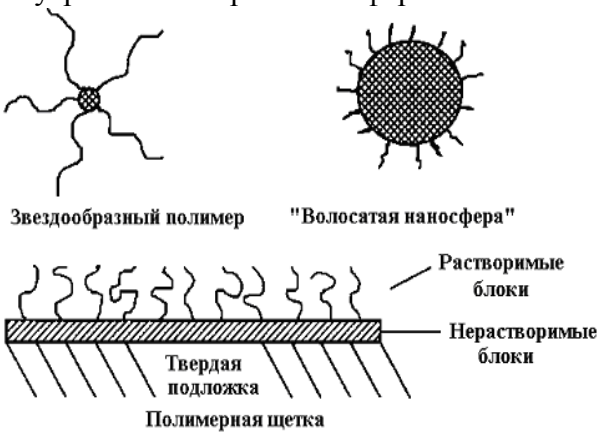


Рис. 5.9. Изображение звездообразного полимера (вверху слева), «волосатой наносферы» (вверху справа) и полимерной щетки (внизу) [84]

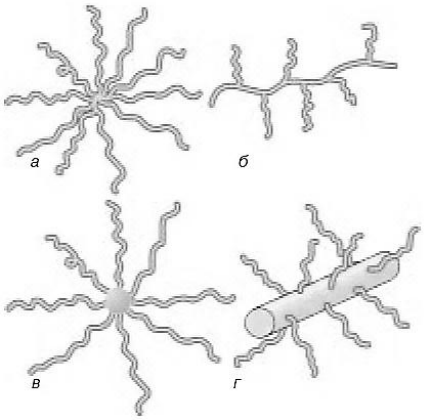


Рис. 5.10. Регулярно разветвленные макромолекулы как примеры полимерных щеток:
а, б – регулярно разветвленные макромолекулы: звезда (а), гребнеобразная молекула (б); в, г – щетки у выпуклых неплоских поверхностей: сферическая щетка (в), цилиндрическая щетка (г) [84]

Как уже отмечалось, если в составе мономеров присутствуют атомы кислорода, азота и других сильно электроотрицательных элементов, то такие молекулы имеют полярные группировки, способные к образованию дополнительных, ионных, межмолекулярных и водородных (донорно-акцепторных) связей, непосредственно не связанных фрагментов полимеров. Возможность образования дополнительных связей, а также структурные эффекты: хелатный, стекинг-эффекты, комплементарность и синергетический эффект в результате длительной эволюции привели к появлению живого, отличительной особенностью которого является самовоспроизведение структур и функций.

При определенных условиях взаимодействия между мономерными группами разных полимерных молекул могут привести к формированию супрамолекулярных комплексов, которые принято называть **четвертичной структурой** полимеров. Например, молекула гемоглобина представляет собой комплекс четырех молекул белка глобина.

Особенности четвертичной структуры полимерных молекул [6, 92].

1. Четвертичная структура полимерных молекул **не можетсодержать плоскостей симметрии и элементов инверсии,** для их описания возможны лишь оси вращения. Все структурные варианты четвертичной структуры полимерных молекул описываются тремя классами групп точечной симметрии (аксиальная, диэдрическая и кубическая).

2. **Малая энергия связи** между полимерными молекулами в четвертичной структуре обусловлена вандерваальсовыми и слабополяризованными водородными контактами, число которых может быть очень велико. Так, в молекуле гемоглобина имеется более 200 вандерваальсовых и водородных связей.

Примером формирования четвертичной структуры полимеров является **глобуляция** ДНК – сложный процесс, осуществляющийся наиболее эффективно в растворах другого более гибкого полимера. Глобуляционные единицы могут иметь форму шаров и торов. Глобуляционные структуры ДНК составляют клетки хромосом человека и животных.

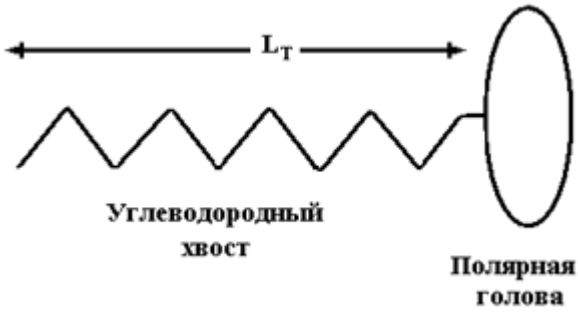
5.2.3. Самоорганизация молекул ПАВ в растворах

Молекулы некоторых органических соединений, содержащие углеводородный радикал (от $–C_8H_{17}$ и более) и полярную функциональную группу ($COO^–$, –CH=O, $–NH_2$ и др.) способны изменять поверхностное натяжение жидкостей, их называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). В водных растворах и неводных растворителях они проявляют замечательную способность к самоорганизации, образуя при этом всевозможные наноструктуры (рис. 5.11 – 5.12): плоские, сферические, цилиндрические, ламелярные и др.[7, 83, 93, 94].

Самоорганизация заключается в том, что при определенных условиях самопроизвольно образуются наноразмерные ансамбли, которые состоят из десятков и сотен индивидуальных молекул и ионов ПАВ с размерами 1–100 нм. Их называют **мицеллами.** В отличие от молекулярных агрегатов, которые являются зародышами новой фазы и потому могут находиться лишь в неустойчивом равновесии с материнской фазой, мицеллы равновесные и устойчивые образования. Известно несколько тысяч различных мицеллярных систем. Мицеллы не имеют макроскопических аналогов и существуют благодаря своему уникальному строению только в виде малых форм.

При добавлении малых концентраций ПАВ, которые способны адсорбироваться на границе раздела фаз и снижать поверхностное натяжение, устойчивость наночастиц различных веществ значительно возрастает.

Молекулы ПАВ состоят из гидрофобной части и полярной группы. Гидрофобная часть представляет собой углеводородные радикалы C_nH_{2n+1}, $C_nH_{2n–1}$ и др., включающие от 8 атомов углерода и более. В зависимости от природы гидрофильной группы ПАВ подразделяются на **катионные** (содержащие первичные, вторичные, третичные и четвертичные аммониевые основания), **анионные** (содержащие карбоксильные, сульфоэфирные, сульфогруппы и др.) и **неионогенные.**



Особенностью молекул ПАВ является возможность существования в одних условиях в дисперсионных средах в истинно растворенном состоянии (молекулярная степень дробления вещества), а в других становиться золями, структурированными жидкостями или даже гелями (рис. 5.11–5.14). Такие системы обратимы и термодинамически равновесны. Для перехода системы из одного состояния в другое необходимо лишь изменить концентрацию раствора, температуру, pH или ввести в систему электролит.

Структура молекулы ПАВ характеризуется безразмерным параметром упаковки *p*, определяемым как

$$p = \frac{V_T}{A_H L_T} ,$$

где A_H – площадь полярной головы молекулы, а V_T и L_T – объем и длина углеводородного хвоста соответственно [10]. Если средняя площадь сечения хвоста заметно меньше, чем головы (например, $p < 1/3$), то хвосты свободно упаковываются внутри сферы радиусом $r > L_T$, окружающей капельку жира, взвешенную в водной среде (рис. 5.11 а). Такая структура называется **мицеллой.** Продолговатая или цилиндрическая мицелла (рис. 5.11 б) возникает в диапазоне $1/3 < p < 1/2$. Большие дробные значения параметра упаковки, $½ < p < 1$, приводят к образованию **везикул** (пузырьков), в структуре которых присутствует двухслойная поверхность (рис. 5.11 в).

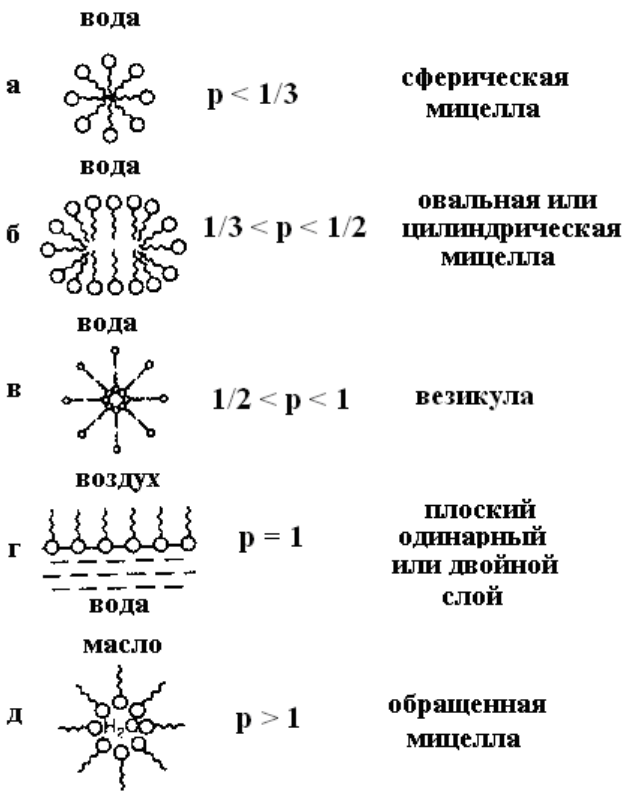


Рис. 5.11. Схема структур, образованных амфифильными молекулами на границе раздела вода-масло или воздух-масло для различных значений параметра упаковки [83]

Например, натрий ди-2–этилгексилфосфат может образовывать наноразмерные везикулы с V_T~ 0,5 нм^3, L_T~ 0,9 нм и A_H~ 0,7 нм^2, что соответствует p~ 0,8, лежащем в диапазоне образования везикул. Если параметр упаковки равен единице, p = 1, то средняя поперечная площадь сечения хвоста будет такой же как площадь A_H головы, так что хвосты упаковываются на плоской границе раздела (рис. 5.11 г) или формируют двойной слой. Противоположность обычной мицеллы, названная **обращенной мицеллой**, встречается при p> 1 для ПАВ на поверхности шарообразной капли воды в масле.

Отметим важное свойство мицелл – **растворимость мицелл возрастает с увеличением их размеров.** ПАВ характеризуются малой истинной растворимостью. Взаимодействие ПАВ в водных растворах основано наструктурировании молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикаловПАВ, что должно вызывать уменьшение энтропии системы. Поскольку любая изолированная система стремится к максимуму энтропии, то при достижении некоторой **критической концентрации мицеллообразования** (ККМ) молекулы воды и ионы ПАВ начинают образовывать ассоциаты – мицеллы. Вследствие этого общая растворимость ПАВ, обусловленная образованием наряду с истинным также и коллоидного раствора, резко увеличивается, тогда как молекулярная растворимость остается неизменной и равной ККМ. Значение ККМ зависит, прежде всего, от природы ПАВ и изменяется в относительно широком интервале 10^{-1} – 10^{-4} моль/л.

Мицеллы обладают и другими отличительными свойствами [83, 84, 94]. Так, они не растут постепенно, а **возникают скачком** при достижении ККМ. Можно отметить следующие закономерности взаимосвязи природы ПАВ и ККМ:

– с ростом числа атомов углерода в углеводородной цепи значение ККМ резко убывает;
– значение ККМ неионных ПАВ гораздо меньше, чем ионных;
– значение ККМ катионных ПАВ больше, чем анионных;
– значение ККМ зависит от валентности противоионов;
– усложнение структуры ПАВ влияет на величину ККМ;
– посторонние примеси оказывают влияние на величину ККМ;
– на величину ККМ влияет температура мицеллообразования (точка Крафта).

Для мицелл ПАВ характерен критический размер, определяемый структурированием воды и поверхностным натяжением. С образованием мицелл часть структурированной воды освобождается, при этом энтропия системы увеличивается, а свободная энергия уменьшается. Наличие мицелл в растворе определяется по изменению поверхностного натяжения, электропроводности, плотности, вязкости, светорассеяния и других характеристик в зависимости от концентрации ПАВ. При концентрациях ПАВ, близких к критическим концентрациям мицеллообразования, мицеллы представляют собой сферические частицы, в которых полярные группы контактируют с водой, а гидрофобные радикалы образуют внутри мицеллы неполярное ядро. Возможно формирование нескольких типов таких мицелл – сферических, цилиндрических, гексагонально–упакованных, ламелярных (рис. 5.12– 5.13).

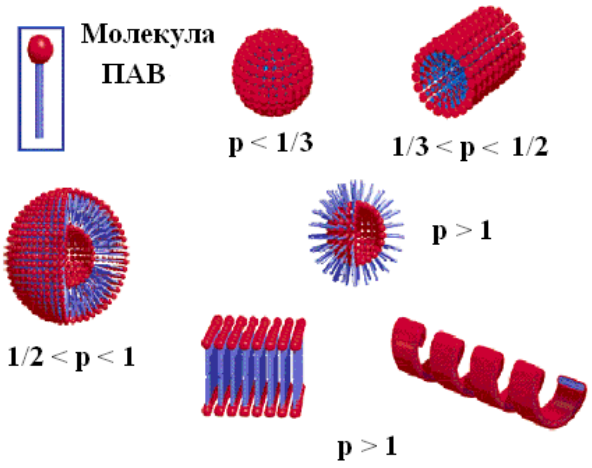


Рис. 5.12. Разновидности наноструктур, образованных ПАВ при различных параметрах упаковки [83]

Молекулы ПАВ, образующие в полярных растворителях (воде) один тип мицелл, в неполярных растворителях могут образовывать другие типы. В этом случае также наблюдается образование мицелл при концентрациях больших, чем критическая концентрация мицеллообразования.

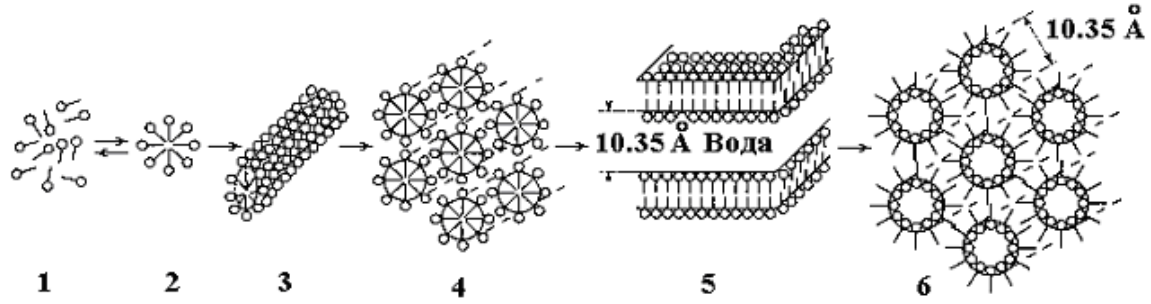


Рис. 5.13. Наноструктуры, организованные в результате взаимодействия ПАВ:
1 – мономеры ПАВ, 2 – мицелла, 3 – цилиндрическая мицелла, 4 – гексагонально–упакованные цилиндрические мицеллы, 5 – ламелярная мицелла, 6 – гексагонально–упакованные обратные мицеллы с молекулами воды [93]

Важным свойством мицелл является их способность **солюбилизировать**, т.е. значительно увеличивать растворимость углеводородов в водных мицеллярных растворах или в растворах обратных мицелл в полярных жидкостях. Солюбилизация заключается в растворении внутри мицеллы веществ, плохо растворяющихся в жидкой дисперсионной среде. В результате солюбилизации образуются устойчивые изотропные системы, которые называются **микроэмульсиями.** Свойства вещества при солюбилизации в мицеллах сильно изменяются, в результате чего скорость химических реакций также меняется. Это явление, названное **мицеллярным катализом**, широко применяют в химии, биологии, медицине, в различных технологических процессах. Свойства микроэмульсий во многом определяются размером и формой компонентов дисперсной фазы, а также свойствами межфазных адсорбционных слоев, образованных ПАВ. Поскольку микроэмульсии обладают большой подвижностью и большой поверхностью раздела, они могут служить средой для проведения многих химических синтезов, например, нанокластеров металлов, оксидов и халькогенидов.

Эмульсия – мутная коллоидная система капель малых размеров одной несмешивающейся жидкости, диспергированной в другой (как масло в воде). Ее можно создать энергичным взбалтыванием или перемешиванием. Эмульсия является термодинамически неравновесной системой, потому что капли имеют тенденцию к коалесценции (слипанию) и росту со временем. В присутствии ПАВ частицы с размерами до 100 нм могут самопроизвольно образовывать прозрачную микроэмульсию, которая способна существовать длительное время. Молекулы ПАВ в растворителях могут упорядочиваться различными путями, зависящими от их концентрации. При низких концентрациях они могут адсорбироваться на поверхности раздела воздух–вода. Выше определенной концентрации (ККМ) может быть достигнуто динамическое равновесие между свободными молекулами ПАВ и мицеллами с размерами от 2 до 10 нм, которые непрерывно собираются и распадаются с характерными временами жизни от микросекунд до секунд. Синтетические ПАВ с более объемистыми гидрофобными группами, соответствующие большим параметрам упаковки, образуют протяженные двойные слои, которые могут замыкаться на себя с образованием везикул (обычно сферических). Эти структуры возникают при концентрациях выше критической везикулярной. Время жизни везикул обычно измеряется неделями и месяцами, так что они гораздо стабильнее мицелл.

Взаимодействие молекул ПАВ на больших расстояниях приводит к формированию ансамблей на микроскопическом уровне, обладающих фазовой устойчивостью. Такие упорядоченные образования названы **периодическими коллоидными структурами** (рис. 5.14). Они являются наноструктурами.

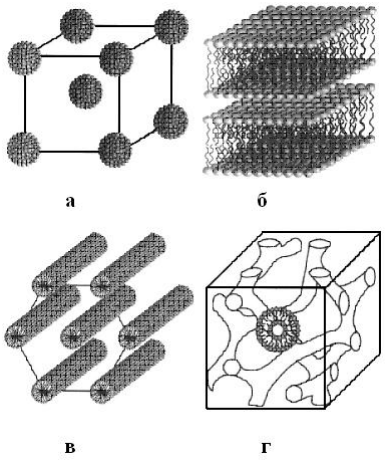


Рис. 5.14. Кубическая (а), ламелярная (б), гексагональная (в) и бинепрерывная коллоидные структуры (г) [83]

Двумерные наноструктуры ПАВ представляют собой плотноупакованные монослои, а трехмерные структуры ПАВ характеризуются гранецентрированной кубической решеткой. Формирование таких структур происходит под влиянием слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий подобно тому, как происходит образование при кристаллизации молекулярных кластеров или кластеров инертных газов. Наличие слабых межкластерных взаимодействий, видимо, необходимо для построения упорядоченных наноструктур.

Самоорганизующиеся мицеллярные системы выступают в виде одно- двух- и трехмерных наноструктур, включающих от десятков до сотен и тысяч молекул ПАВ, способных к стабилизации наночастиц других веществ.

В растворах возникает не только самоорганизация молекул ПАВ, но и появляется возможность организации кластеров металлов и оксидов металлов в упорядоченные наноструктуры с помощью мицеллярной методики синтеза.

При определенных условиях взаимодействия между мономерными группами разных полимерных молекул могут привести к формированию супрамолекулярных комплексов (глава 10).

5.2.4. Самоорганизация микро- и наночастиц в феррожидкостях

Магнитные жидкости представляют собой стабильные жидкие дисперсии ферромагнитных частиц с размерами ~ 10 нм [74]. Их применяют в технике для динамического уплотнения клапанами, отвода тепла, гашения вибраций, изготовления магнитных покрытий, в магнитооптике – для управления интенсивностью и длиной световой волны, создания сенсоров магнитного поля. В медицине феррожидкости используют для доставки лекарств, электромагнитной гипертермии, для магнитной сепарации клеток, субклеточных структур, белков, а также в качестве контрастных агентов в диагностике методом магнитно-резонансной томографии.

Поведение дисперсий магнитных частиц определяется тремя типами взаимодействий: силами отталкивания между оболочками частиц и их зарядами, ван-дер-ваальсовыми силами притяжения и магнитным диполь-дипольным взаимодействием.

Между магнитными наночастицами возникают диполь-дипольные взаимодействия и возможно появление самоорганизованных структур (как и у немагнитных структур, рис. 5.15–5.16). При наложении внешнего магнитного поля наблюдается нарушение стабильности поверхностей магнитных жидкостей, и возникает эффект Розенцвейга – искривление поверхности в направлении силовых линий магнитного поля с образованием шипов (рис. 5.15).

**Рис. 5.15. Поверхность феррожидкости,
искривленнаяпод действием магнитного поля [74]**

Формируются цепочки, слои и трехмерные структуры (рис. 5.16) [74].

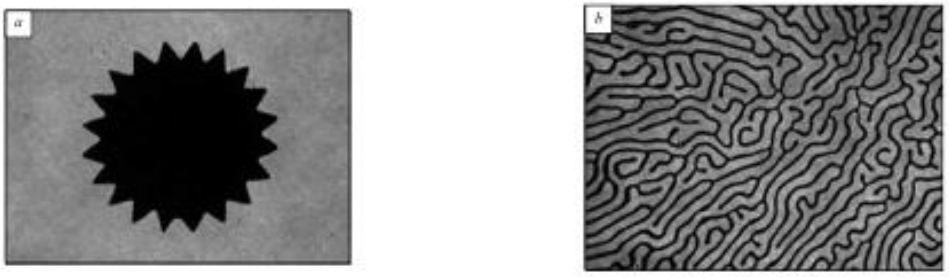


**Рис. 5.16. Капля феррожидкости в поле 120 мТл в форме звезды (а)
и лабиринтная структура в магнитном поле 25 мТл (б) [74]**

Явление самоорганизации магнитных наночастиц предложено использовать для литографии.

5.2.5. Биохимическая самосборка вируса табачной мозаики

Известным примером строгой биохимической самосборки является вирус табачной мозаики [7]. **Вирусы** – мельчайшие неклеточные частицы, неспособные к метаболизму и самостоятельному размножению. Внутри чужих клеток хозяев они заставляют хозяев создавать огромное число своих копий. Вирусы бывают, как правило, палочкообразной и икосаэдрической формы (рис. 2.11, 2.12, 4.19, 4.20, 5.17).

Вирус табачной мозаики состоит из спиральных частиц с размерами ~ 18–300 нм (рис. 5.17). Центральная часть РНК заключена в оболочку из 2130 идентичных белковых субъединиц, каждая из которых включает 158 аминокислот. Если этот вирус разобрать на составные части и эти фрагменты смешать в физиологических условиях (температура, pH, концентрация и т.д.), то частица вируса вновь самособерется и вновь обретет присущие ей свойства. Механизм этой самосборки состоит в образовании дисковидного модуля путем соединения двух слоев из оболочечных белковых субъединиц (рис. 5.18). Затем эти белковые диски преобразуются в два витка спирали при продевании петли РНК в центральное отверстие диска. Процесс повторяется до тех пор, пока вирусная частица не будет полностью сформирована. Модульная самосборка вируса требует намного меньшей генетической информации, чем для кодирования локализации каждого остатка индивидуально [7].

Наблюдаемый экспериментально механизм самосборки вируса табачной мозаики иллюстрирует большую часть принципов, выделенных в теории самоорганизации [19–59]: принцип подчинения, обратимости и обратной связи; сверхкритического удаления от равновесия, комплементарности, распознавания образов, относительной устойчивости, процесс свертывания и компактирования информации при повышении уровня сложности при самосборке вируса из модулей.

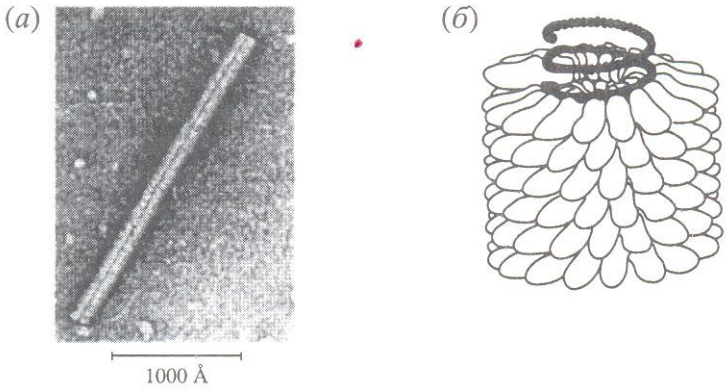


**Рис. 5.17. Электронная микрофотография (а)
и схематическое изображение вируса табачной мозаики (б) [7]**

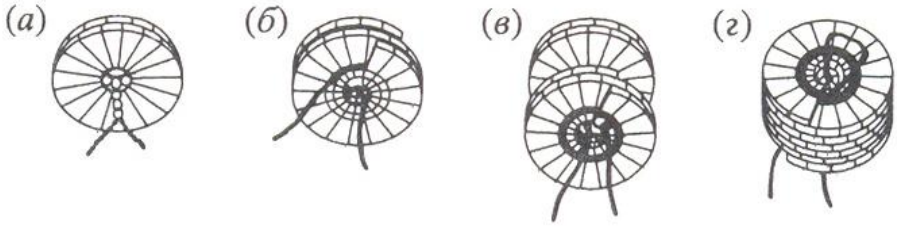


Рис. 5.18. Поэтапная самосборка модулей вируса табачной мозаики [7]

Известен и другой механизм самосборки вирусов: спиральная структура образуется из плоской решетки замыканием ее на цилиндр (рис. 4.24).

Оказывается, что структуры с близкими поверхностными решетками могут быть образованы замыканием трубки в двухзаходную или однозаходную спираль с нулевым стартом. В этой модели также можно выделить проявление принципов самоорганизации. Длинные нитевидные вирусные частицы (подобные волокнам в минералах хризолита) являются весьма гибкими.

5.2.6. Самоорганизация наночастиц в молоке

Результатом самоорганизации является наблюдаемая структура частиц молока [85]. В молочных белках выделены три уровня структурирования: первый – молекулы четырех видов казеинов (глобулы αs1–, αs2–, β– и κ–казеинов диаметром ~ 4 нм) в различных конформационных состояниях; второй – разнообразные сочетания молекул казеинов, образующих субмицеллы; третий – комбинации субмицелл и кластеров ортофосфата кальция $Ca_9(PO_4)_6$ размером 2 – 10 нм, приводящие к образованию мицелл. Схема субмицеллы молока приведена на рис. 5.19. Молекула κ–казеина содержит гидрофильный (смачивающийся водой) участок – казеиномакропептид в виде свободного волоска длиной 5–7 нм и диаметром ~ 1 нм. Молекулы κ–казеина в основном находятся на поверхности мицеллы, поэтому она на 90 % покрыта гидрофильными нановолосками казеиномакропептида и на 10 % гидрофобными (несмачивающимися водой) молекулами. Кроме того, мицелла имеет небольшой заряд, поэтому мицеллы не слипаются между собой. Субмицеллы связаны между собой дисульфидными гидрофобными мостиками и водородными связями, поэтому при нормальных условиях (25°С, 1 атм) мицеллы казеина в молоке имеют стабильные размеры и форму.

В мицеллах казеина содержится кластеры ортофосфата кальция $Ca_9(PO_4)_6$ размером 2–10 нм. Именно малым размером кластеров ортофосфата кальция объясняется его пищевая ценность, усвояемость, биологическая активность.

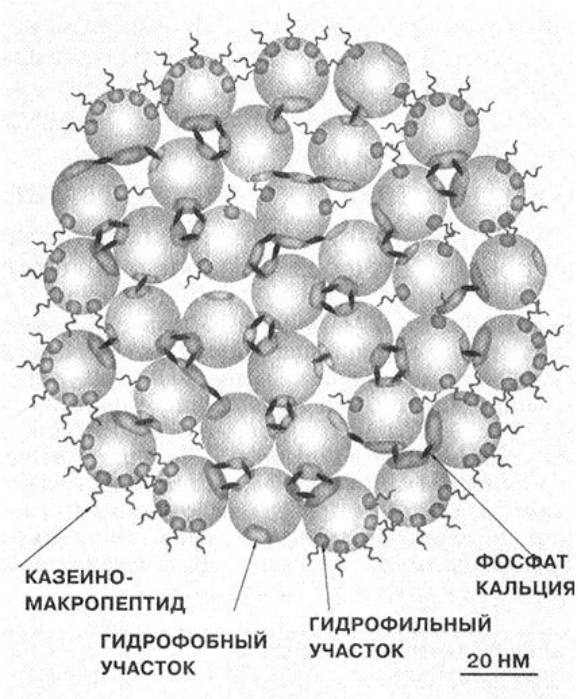


Рис. 5.19. Наноструктура белкового каркаса молочного сгустка [85]

Сывороточные белки (в основном это α–лактальбумин и β–лактоглобулин) содержат биологически ценные незаменимые аминокислоты и присутствуют в молоке также в глобулярной форме, обычно в виде наночастиц размерами до 12 нм. Итак, компоненты белковой составляющей молока имеют три уровня структурирования. При ферментативном свертывании мицелл (или любом другом способе коагуляции) получается молочный сгусток – простокваша (гель) и далее сыр (ксерогель). Молочный сгусток имеет определенную фрактальную структуру и в зависимости от режимов его формирования и строения меняется вкус продукта.

5.3. Синергетический принцип

Синергетический принцип можно определить таким образом: возникновение организованного поведения элементов системы происходит в результате развития собственных внутренних неустойчивостей в изначально хаотической множественной системе.Это формирование организованного поведения неустойчивых нанообъектов и наноструктур происходит благодаря возникновению и суммированию многих взаимодействий большого числа элементов системы [53, 55, 56].

Синергетический принцип позволяет понять и выделить наиболее существенные механизмы «организации порядка» (избирательную неустойчивость, вероятностный отбор, конкуренцию или синхронизацию подсистем). Понятия и образы синергетики связаны в первую очередь, с оценкой упорядоченности поведения. Это пространственная корреляция, параметры порядка, взаимная координация, (синхронизация) подсистем, энтропия и др.

Синергетический принцип можно интерпретировать как возникновение порядка в структурах нанообъектов из беспорядочного множества исходных элементов. При этом получается, что **новое образование не равно сумме частей, а представляет собой систему иного уровня структурной организации вещества.** Так, например, из хаотического движения (состояния) ионов натрия и хлора в растворах (вследствие электростатического притяжения и отталкивания) формируются кластеры поваренной соли, представляющие собой более сложную систему. Из хаотических атомов газообразного углерода формируются кластеры фуллеренов или нанотрубок и т.д.

Вещества, взаимодействуют таким образом, что свойства образовавшихся структур, отличаются от свойств исходных компонентов. Так, например, совместное действие лекарственных веществ адреналина и атропина, вызывающих расширение зрачков, значительно превышает действие отдельных препаратов. Аскорбиновая кислота на несколько порядков усиливает антиокислительные свойства многих антиоксидантов. Использование гербицидов хлора-ИФК и диурона усиливает их действие в десятки раз.

5.5. Принцип комплементарности

В середине прошлого века выделилась еще одна химическая наука – супрамолекулярная химия – химия сложных больших молекул нанодиапазона, обобщенная химия координационных соединений [5, 7, 87–89]. Ее объектами являются супрамолекулярные структуры, в которых выделяют два составляющих фрагмента – «хозяина» и «гостя». Их исследование позволило понять и выявить ранее не известные закономерности химического взаимодействия и формирования подобных наносистем. Важнейшей из этих закономерностей является принцип комплементарности.

Содержание принципа комплементарности состоит в **электронном, структурном и энергетическом соответствии между компонентами самоорганизующихся объектов.** В частности, принцип комплементарности проявляется в процессах кристаллизации из расплавов и растворов: атомы, ионы или молекулы располагаются в определенных кристаллографических позициях при формировании нано-, микро- и макрокристаллов.

Комплементарность взаимодействующих структурных фрагментов вещества обусловливает процессы агрегирования и формирования многочисленных наноструктур (рис. 5.20–5.23).

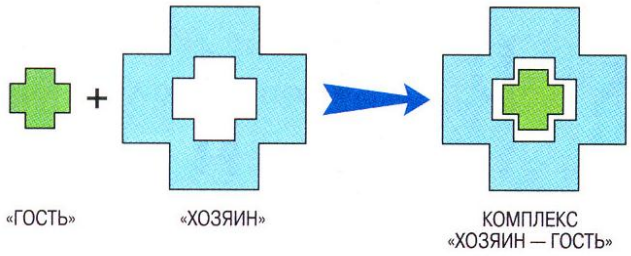


Рис. 5.20. Комплементарность структуры «гость» – «хозяин» по типу ключ и замок

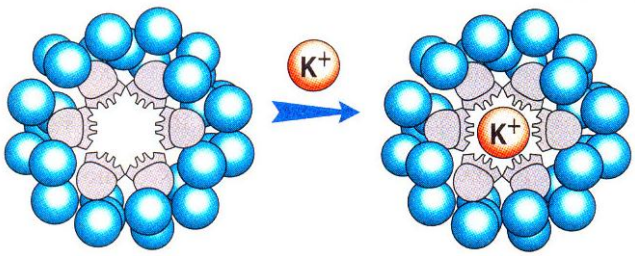


Рис. 5.21. Катион калия по размерам комплементарен внутренней полости сферанда [89]

Благодаря комплементарным взаимодействиям многочисленных пар центров связывания достигается сильное селективное взаимодействие. Иллюстрацией принципа комплементарности может быть схема передачи нервного импульса в мозге (рис. 5. 22).

В супрамолекулярной химии предполагается, что исходные реагенты должны быть **предорганизованы – структурно перестроены** в период сближения, т.е. образуется промежуточное соединение – **активированный комплекс**. Предорганизация молекул-хозяев может резко увеличить их способность к связыванию. Общая концепция самоорганизации

заключается в заблаговременном реконструировании хозяина в точном соответствии со стерическими (геометрическими) и электронными особенностями гостя.

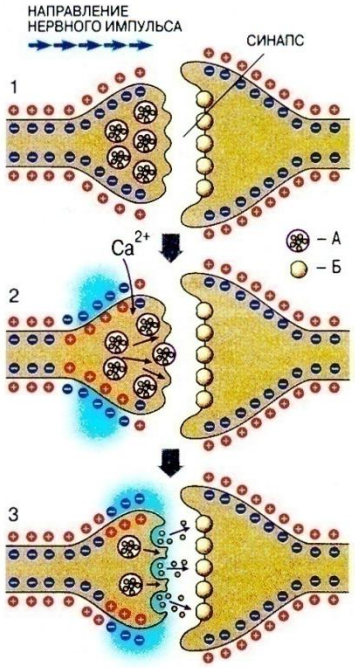


Рис. 5.22. Комплементарность при передаче нервного импульса в мозге через синапс:
А – везикулы, Б – рецепторы. Синапс – щель между нейронами. Показано освобождение нейротрансмиттера – прямого передатчика нервного импульса – из везикулы в синапс. 1 – состояние покоя; 2 – нейротрансмиттер в синапсе вызывает движение ионов кальция; 3 – освобождение нейротрансмиттера в синапс и взаимодействие с рецепторами постсинаптической мембраны [89]

Например, гости ионы металлов имеют предпочтительную координацию тетраэдрическую, плоскоквадратную, октаэдрическую и др., определяемую их электронным строением. Молекулы воды, аммиака, сульфат, ортофосфат, ортосиликат–ионы (H_2O, NH_3, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}) имеют тетраэдрическую координацию, так как их центральные атомы азота, кислорода, кремния, фосфора, серы находятся в состоянии sp^3–гибридизации. Предорганизация хозяина происходит зачастую вследствие хелатного и макроциклического эффектов, благодаря чему достигается комплементарность хозяина и гостя.

Количественной мерой комплементарности считают константу связывания или свободную энергию комплексообразования. Важную роль при этом играет среда, которая может образовывать промежуточные нестойкие связи с хозяином и гостями и способствовать предорганизации. Сродство гостя к данному рецептору (хозяину) можно оценить с помощью **константы связывания**. Термодинамическую стабильность комплекса металл–макроцикл в данном растворителе оценивают константой связывания ***K*** или константой устойчивости. Как это следует из закона действующих масс, для реакции образования супрамолекулярной структуры

$$\text{хозяин} + \text{гость} \leftrightarrow \text{хозяин}\cdot\text{гость}$$

$$\boldsymbol{K} = [\text{хозяин}\cdot\text{гость}] / [\text{хозяин}] \cdot [\text{гость}]$$

Большая константа связывания соответствует высокой равновесной концентрации молекул супрамолекулярной структуры, следовательно, большой стабильности структуры. Чем она больше, тем стабильнее структура. Поскольку константы связывания являются термодинамическими параметрами, их можно выразить через свободную энергию Гиббса реакции $\Delta G^\circ = -RT\ln\boldsymbol{K}$. Таким образом, общее сродство хозяина к гостю в конкретных условиях можно выразить в значениях величин ***K*** или $-\Delta G^\circ$. Так значения свободной энергии комплексообразования для комплексов с катионами щелочных металлов колеб-

лются в интервале 20–100 кДж/моль. Большое значение константы связывания $\boldsymbol{K} \sim 10^{10}$ соответствует изменению свободной энергии – ΔG° порядка ~ 52 кДж/моль.

С повышением размерности и числа взаимодействующих структурных единиц набор атрибутов комплементарности, обеспечивающий их взаимное «распознавание» и связывание, как правило, расширяется и становится более сложным. Так комплементарность одномерных (глобулярных) структурных единиц, если их не больше трех, задается соответствием их формы; различие размеров не имеет существенного значения. При увеличении их числа больше трех появляется возможность связывания комплементарных структурных единиц меньшего размера в промежутках между ними. В наборе атрибутов комплементаности уже два атрибута: конфигурационный и габаритный. Атрибутами комплементарности цепочечных (одномерных) структурных единиц являются длина, диаметр, последовательность функциональных групп разного вида, в том числе образующих водородные связи и др. В набор атрибутов комплементарности могут входить и другие ее параметры, среди которых особое значение имеют размерно–структурное соответствие.

Комплементарность взаимодействующих структурных единиц – определяющий фактор в процессе образования изоморфных смесей (твердых растворов) многоатомных соединений. Комплементарность, взаимная дополнительность позволяет им соединиться друг с другом предельно большим числом связей и статистически замещать друг друга в структуре надмолекулярных ассоциаций. Если это изоструктурные соединения одних и тех же элементов, то из-за полной их комплементарности, они соединяются всеми своими межатомными и межмолекулярными связями. В этом случае имеет место полный изоморфизм. Вполне или достаточно комплементарными могут быть и не родственные по химической природе вещества.

5.6. Принцип селективности

Селективность взаимодействия – избирательность, способность элемента системы выбирать другой элемент из множества и образовывать любую более сложную структуру (новое соединение, кластер, наночастицу, нанокомпозиционный материал) [7, 8, 30, 31, 63, 87, 88].Селективность в сложных химических системах достигается благодаря комплементарности элементов системы (рис. 5.18, 5.19). Она проявляется во всех химических реакциях, где исходные атомы, молекулы или ионы «выбирают» друг друга из множества и образуют в зависимости от условий те или иные продукты реакции. Селективность состава и структуры самособирающихся объектов подтверждается многочисленными фактами самоочищения нанокристаллов от примесей включения, захваченных при быстрой кристаллизации. Внутренние области относительно крупных наночастиц более совершенны по составу, содержат меньше чужеродных примесей, чем макротела.

Термодинамическая селективность супрамолекулярного комплекса определяется **отношением константы связывания** одного гостя к константе связывания другого

$$S = \boldsymbol{K}_{\text{гость1}} / \boldsymbol{K}_{\text{гость2}}$$

Например, термодинамическая селективность данного хозяина к отдельному катиону представляет собой соотношение между сродством хозяина к данному катиону и его сродством к другим катионам (чем оно больше, тем выше селективность).

Так количественное соотношение между стабильностью и стабилизирующим эффектом комплексов типа «хозяин – гость» представлено в таблице 5.2.

Кинетическая селективность связана с **механизмом** и **скоростью превращения** конкурирующих реагентов (субстратов) в ходе реакции. Именно она является основой для управления такими процессами, как супрамолекулярный (ферментативный) катализ, обнаружение и подача сигналов гостю. Система селективна в отношении того элемента, который быстрее всего превращается, а не того, который прочнее всего связывается. Боль-

шие константы связывания ингибируют систему вследствие замедления кинетики (такие реакции не должны быть обратимыми).

Таблица 5.2

Константы связывания для различных комплексов

Тип комплекса	Константа связывания	Эффект, тип связывания
Поданды (ациклические)	$10^2 – 10^4$	Хелатный (клешня)
Кораны (моноциклические)	$10^4 – 10^6$	Макроциклический
Криптанды (полициклические)	$10^6 – 10^{15}$	Макробициклический

Выделяют три типа кинетических вариантов химических реакций: последовательные, параллельные и последовательно-параллельные. Предпочтительное протекание по одному из нескольких вариантов реакций, возможность реагирования родственных, но химически различных функциональных групп субстрата называют **хемоселективностью.** Если речь идет об избирательности по отношению к определенному положению в молекуле – **региоселективность**, а если имеется в виду предпочтительное образование одного из пространственных изомеров, то пользуются термином **стереоселективность**, а если удается добиться полной селективности, то такой результат характеризуют термином **специфичность** (хемо-, регио- или стерео-).

Можно выделить следующие принципы управления селективностью (избирательностью) превращений органических соединений [8].

1. Селективность обеспечивается выбором подходящей реакции. Например, бромирование толуола: при ионном бромировании – в ядро, а при радикальном – в боковую цепь.
2. Селективность обеспечивается варьированием природы реагентов.
3. Селективная активация альтернативных реакционных центров субстрата обеспечивается использованием соответствующего катализатора, темплата.
4. Защита устойчивости функциональных групп (подбором определенной среды).

В органических превращениях универсальные строительные блоки – **синтоны** (определяемые как структурные единицы молекулы, которые могут быть введены или созданы в результате известной или возможной синтетической операции), можно встроить в собираемую молекулу. Поэтому синтонный подход используется как инструмент в разработке путей синтеза новых супрамолекул.

Отмечена закономерность в образовании супрамолекулярных структур – **чем жестче предорганизован хозяин** для связывания гостя (чем больше энергия связи в структуре его молекул), **тем медленнее протекает связывание** в супрамолекулах [7].

Повышенная стабильность комплексов, при образовании которых хозяин уже предорганизован для связывания, концептуально напоминает теорию переходного состояния (чем больше реагенты похожи на переходное состояние реакции, тем быстрее протекает эта реакция вследствие понижения энергии активации, требуемой для перехода от исходных веществ к переходному состоянию). Предорганизация хозяина и его степень гибкости оказывают существенное влияние на скорости реакций комплексообразования и диссоциации. При использовании супрамолекулярных катионных хозяев скорость связывания можно значительно увеличить использованием переносчиков катионов (своего рода катализаторов).

5.7. Принцип атомно-молекулярного распознавания

Чтобы сложный элемент системы проявил свою комплементарность и селективность по отношению к другим сложным элементам, он должен узнать их состояние, свойства. **Атомно-молекулярное узнавание, распознавание самособирающихся объектов, заключается в избирательном связывании между двумя или более молекулами.** Оно предполагает хранение, считывание и обмен находящейся в этих молекулах информации [7, 60–63].

Узнавание самоорганизующихся объектов, по-видимому, происходит в насколько этапов: 1) флуктуирующее движение, **взаимодействие** атомов, ионов, молекул посредством электромагнитного и гравитационного полей; 2) **предорганизация**, образование различных вероятностных мгновенных флуктуирующих контактов, промежуточных структур, из которых неблагоприятные деградируют, а более прочные – образуют кластеры, супрамолекулы, кристаллы. По-видимому, считывание и обмен информацией происходит путем проб и ошибок вероятностного флуктуирующего взаимодействия (ориентации и контактирования) элементов структуры в реакционном пространстве и времени. Таким образом, принцип атомно-молекулярного узнавания проявляется только в совокупности и с комплементарностью, и с предорганизацией, и с селективностью самоорганизующихся элементов системы.

На принципе молекулярного узнавания зиждется закон постоянства состава молекулярных соединений: все молекулярные соединения имеют один и тот же состав независимо от места и времени получения. Но поскольку молекулярные соединения невозможно получить вне среды и предистории исходного существования, закон имеет ограничения. Все-таки удивительно, что, например, из водного раствора сульфата меди, содержащего катионы двухвалентной меди Cu^{2+} и сульфат анионы SO_4^{2-}, ионы встречаются друг с другом и при достаточной концентрации не только образуют молекулы, но и формируют кристаллы, и не просто кристаллы, а кристаллогидраты только состава $CuSO_4 \cdot 5H_2O$!

Молекулярное распознавание включает несколько логических этапов поведения системы:

1) воздействие на узнаваемый объект;

2) выделение определенных признаков, свойств узнаваемого объекта (его анализ, что? как?);

3) сравнение их с задаваемым комплексом признаков узнающего объекта (особенности его свойств, то и только так);

4) ответная реакция узнающего на соответствие (предорганизация, реагирование, взаимодействие узнаваемого с узнающим) или несоответствие анализируемых признаков (отсутствие взаимодействия);

5) упорядочение сформированных структур характеризуется тремя особенностями:

– возможностью образования множественных новых структур того же порядка размеров,

– образованием иерархических микроструктур дальнего порядка,

– динамичностью и нестабильностью сформировавшихся структур;

6) дальнейшее хаотическое сосуществование не выбранных элементов множества.

Селективность молекулярного распознавания обеспечивается обратимостью ошибочного считывания.

Молекулярное распознавание особенно наглядно у живых нанообъектов. Так, например, вирус табачной мозаики состоит из фрагментов, они как бы нанизаны на спираль (рис. 5.17 и 5. 18). Если в растворах с помощью механической мешалки диспергировать их на отдельные фрагменты до почти хаотического состояния, то через несколько часов они, узнавая друг друга, вновь собираются в исходные спиралевидные структуры и проявляют свои исходные свойства.

В живом мире подобных примеров самоорганизации и молекулярного узнавания не перечесть, это и вирусы, и рибосомы, и белковые волокна, и мембраны, и ферментные комплексы. Все они не синтезируются целиком, а собираются из молекулярных субъединиц. Так одинаковые белковые молекулы, взаимодействуя между собой за счет слабых сил, образуют геометрически регулярные структуры (спирали, кольца, гексагональные формы), которые упаковываются в плоские слои, спирали, трубки или глобулы.

Таким образом, способность к молекулярному распознаванию означает, что молекулы, не разрушая структуры партнера, «узнают друг друга» на основе межмолекулярных взаимодействий, т.е. происходит обмен молекулярной информацией. Информация создается и хранится на молекулярном уровне и считывается на супрамолекулярном без какого-либо

ущерба самим молекулам, их ковалентным связям. При этом реализуется принцип комплементарности – пространственной и функциональной (энергетической и временной)

В процессе самоорганизации система не только обменивается информацией с окружающей средой, но происходит ее самосогласование**.**

Молекулярное распознавание играет важную роль в биологических системах. В антителах и ферментах молекулярное распознавание определяется специфическим набором и расположением аминокислотных остатков в центре белков, а в ДНК и РНК последовательностью нуклеотидов.

5.8. Принцип накопления информации

Известно, что вещество характеризуется тремя основными группами параметров – составом, структурой и свойствами. Эти три параметра определяют информацию, заложенную в веществе. Информация, хранящаяся, содержащаяся в веществе, выступает как его интегральная характеристика. Количество информации в веществе оценивают представлением состава и структуры как «текста сообщения» [32, 53, 54, 57–59, 63, 109, 110].

Классическая теория информации определяет информацию как меру непределенности ситуации в состоянии «выбора» – чем меньше вероятность образования какой-либо структуры, тем большую информацию несет «сообщение» об её образовании[109].

Абсолютная величина информации, содержащаяся в веществе, неизвестна, но для изучения термодинамики химических явлений достаточно знать изменение информации при переходе из одного состояния в другое. В химии информация о составе и строении вещества представляется в виде химических формул и описывается законами Д.И. Менделеева, стереохимии, кристаллохимии, физики. При химическом взаимодействии веществ происходит обмен информацией. Так атомно-молекулярное узнавание в процессах взаимодействия веществ возможно лишь в результате многократных проб и ошибок реагирующих структурных единиц вещества, «выбора» комплементарных по строению, полярности, энергетическим характеристикам структур при образовании более сложных по своей организации продуктов. Химические процессы, связанные со структурообразованием, формированием структур более высокого уровня сложности, сопровождаются созданием новой информации и ее накоплением.

Простая трансляция примитивной ячейки ведет к образованию кристалла, но не приводит к появлению новой информации о системе. При этом рост кристалла является дискретным процессом и осуществляется практически одинаковым (единичным) путем, так как вероятность строго определенного наращивания структуры (сложении) структуры в конфигурационном пространстве системы взаимодействующих атомов или ионов близка к единице. Иное дело некристаллические вещества и наноструктуры – здесь агрегирование структурных единиц происходит по программам [107, 108]. На примере сопоставления нанобъектов и идеальных кристаллов ниже систематизированы и обобщены источники происхождения структурной информации [107].

Геометрия пространства. В случае нанообъектов строение различных классов веществ описывается евклидовой геометрией и неевклидовыми геометриями, а также фрактальной геометрией, в случае же кристаллов – только евклидовой геометрией. Некоторые структуры могут рассматриваться как изогнутые евклидовые структуры. Необычны неевклидовы структуры со спиральными решетками, такие как минералы галлуазит, цилиндрит, антигорит, клинохризолит, асбесты. Строение этих неорганических соединений основано на спиралях Архимеда – атомы расположены подобно семечкам в головке подсолнуха. Каждая спираль имеет форму цилиндра. Совокупность цилиндров образует волокнистую структуру всего вещества. Геометрия фуллеренов, нанотруб, шварцитов, онионов и многих других типов объектов наномира является неевклидовой. Фрактальную геометрию имеют аэрогели, дендриты, фрактальные кластеры, высокодисперсные дендритные

частицы (дендримеры), рыхлые частицы, получающиеся при агрегации коллоидов или при гелеобразовании, сферолитные частицы в полимерах.

Структурированность пространства. В случае кристаллов – это эквивалентные пространственные ячейки, а нанообъектов – квазиэквивалентные пространственные ячейки (в том числе гомологичные и самоподобные). В кристаллах с OD-структурами структурированность евклидова пространства может быть обусловлена наличием «остова» структуры, предопределяющего множество совместимых с ним подструктур. Структурированность пространства для фрактальных структур определяет самоподобность их структурных элементов на разных иерархических уровнях.

Симметрия структуры. Кристаллы описываются федоровской симметрией. Структуры нанообъектов в общем случае описываются нефедоровской симметрией. Возможны точные или приближенные операции симметрии, не разрешенные в 230 пространственных группах. А. Маккей предложил термин «кристаллоид» и определил его следующим образом: это конфигурация конечного числа идентичных субъединиц, собранных однозначным, регулярным и воспроизводимым способом в кластер, который не является кристаллитом, но соответствует истинному минимуму свободной энергии [108]. Строение кристаллоидов может описываться операциями криволинейной и гомологической симметрий, симметрией подобия и др. обобщениями классической кристаллографической симметрии. Симметрия нематических жидких кристаллов описывается симметрией стержней, смектических кристаллов – слоев и паркетов, холестерических – симметрией вращающегося конуса.

Число и особенности элементов симметрии. Пространственная симметрия кристаллов характеризуется бесконечным числом элементов. Пространственная симметрия некоторых нанообъектов характеризуется конечным числом элементов. В кристаллах возможны только оси симметрии, отвечающие поворотам на 180, 120, 90 и 60°. В нанообъектах возможны оси пятого, седьмого, восьмого, десятого, двенадцатого и других целочисленных порядков, не допустимые в кристаллах, а также оси дробного порядка. Возможны наноструктуры с нецелочисленными осями симметрии [111–116]. Примером оси нецелочисленного порядка является ось 30/11, которая определяет спираль Бердийка–Коксетера, составленную из идеальных тетраэдров [117].

Структурная эквивалентность атомов. В кристаллах атомы одного и того же химического элемента, занимающие определенную правильную систему точек, эквивалентны. Для нанообъектов характерна квазиэквивалентность, включающая гомологичность и подобие структурных элементов. Структурная эквивалентность атомов наблюдается для 3D-структур, 1D- и 2D-наноструктур, симметрия которых описывается группами G_3^3 , G_1^1 и G_2^2, соответственно. Для них характерна абсолютная идентичность ближайшего окружения выбранного структурного элемента. В некоторых наноструктурах (онионах, фрактальных структурах) ближайшее окружение выбранного структурного элемента характеризуется квазиидентичностью, проявляющейся, в частности в деформациях ближайшего окружения.

Процесс формирования и однородность вещества. Для кристаллов характерны дискретный рост единичным путем в конфигурационном пространстве и абсолютная структурная однородность для идеального кристалла. В случае нанообъектов возможны агрегирование путем включения других компонент и рост по ветвящимся путям. Для них характерны структурная неоднородность и когерентные границы сопряжения между разными частями одного целого. В работах [111–116] впервые были обнаружены структурно-неоднородные наночастицы ZrO_2, состоящие из взаимопроникающих фрагментов фаз различной симметрии. Существенно, что ориентационные соотношения между фазами оказались «несовместимыми» с точки зрения классической кристаллографии: граница раздела не обязательно является плоскостью; ориентационные соотношения не обязательно соответствуют индексам Миллера и т. п. Эти наноструктуры с когерентными границами были названы «кентаврами». Об этом уже сообщалось в главе 4.

Таким образом, информация в неживых системах возникает тогда, когда есть «выбор» между множеством возможностей формирования структуры вещества.

Это же общее положение относится и к живым системам. В рамках статистической механики и термодинамики невозможно отличить живой организм от неживого. Возникновение живого вещества связано с механической, электрической, тепловой, химической работами, но ни один из этих видов работ, ни вся их совокупность не могут описать информационные процессы. Для этого необходимо ввести параметры, характеризующие состояние выбора системой своей организации. Поясним подробней. Организмы представляют собой информационные системы. Они получают наследственную информацию от своих предков и живут для того, чтобы передать ее потомкам. При таком подходе все остальные механические, физические и химические процессы можно трактовать как вспомогательные. Они способствуют (создают условия) выполнению информационных функций организмом. Генетический код в молекуле ДНК характеризуется последовательностью «букв», означающих тип сорасположения друг относительно друга нуклеотидных пар. В работе [118] соединения, выполняющие функции переноса информации, было предложено называть информерами.

Таким образом, в общем случае информерами являются такие химические структуры как неживой, так и живой материи, формирование которых предполагает выбор одного из нескольких вариантов ее образования из начального состояния. Поэтому в получившейся структуре «запечатана» информация и «чтение» («прочтение») этой информации означает выяснение эволюционного пути формирования структуры.

В процессе структурных преобразований часть структуры может оставаться неизменной. Ей соответствует связанная информация; она образовалась ранее в тех процессах, которые связаны с образованием этой «неизменной» части структуры. Наращивание структурной сложности сопровождается наращиванием информационного содержания объекта.

Иллюстрацией принципа накопления информации служит описанная самоорганизация и самосборка вируса табачной мозаики (рис. 5.18, 5.19): молекулы соединяются во фрагменты (усложняют структуру и наращивают информацию о ней), которые, в свою очередь, соединяются в структуры более сложного уровня (информационное содержание еще более увеличивается), которые выполняют уже другие функции.

Накопление информации по мере усложнения структуры наглядно видно при сравнении структур на основе соединений фуллеренов (рис. 5.23 – 5.25)

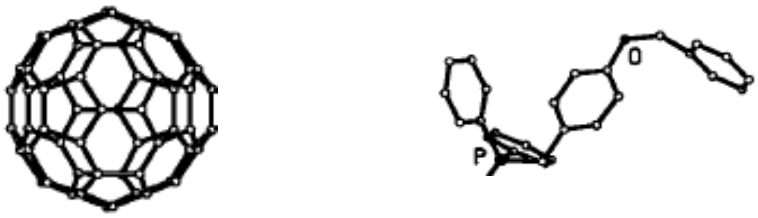


Рис. 5.23. Фуллерены склонны к реакциям присоединения, например, с группами ароматических колец

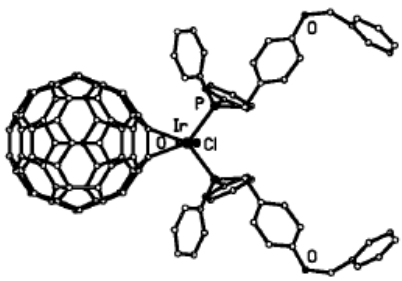


Рис. 5.24. Одиночная молекула функционализированного фуллерена (η^2 –C_{60}Ir(CO)Cl(Ph_2Pbob)$_2$

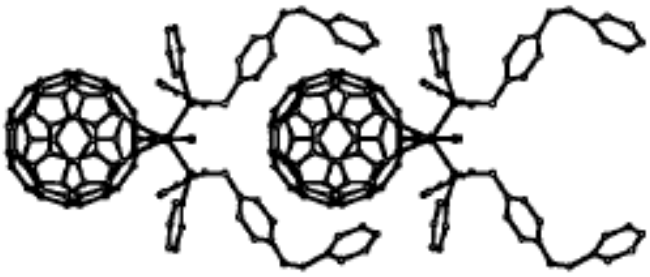


Рис. 5.25. Супрамолекулярная структура «хозяин–гость» из двух молекул функционализированных фуллеренов (η^2 –C_{60}Ir(CO)Cl(Ph_2Pbob)$_2$ [7]

Известно, что наряду с прочными химическими соединениями существуют сложные, относительно слабо связанные, супрамолекулярные структуры: клатраты, интеркалаты, катенаны, ротаксаны и т.д. (глава10). Рассматривая их как результат связывания комплементарных молекул, Ж.М. Лен показал, что распознавание ими друг друга в этом процессе заключается **в считывании** находящейся в этих молекулах информации [20, 87].

Как происходит считывание информации? Поясним этот процесс на примере молекулы ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота).

Строение молекулы ДНК, составленной из структурных единиц молекул – один из наиболее наглядных примеров принципа накопления и считывания информации. Известно, что эта молекула несет в себе всю генетическую информацию, необходимую для построения и функционирования живого [96]. Ядра клеток всех эукариотических организмов содержат ДНК, а каждая клетка – генетический код, необходимый для сборки всего организма в целом. Единичная цепь ДНК содержит всю необходимую информацию для образования своей точной копии без ошибок и вариаций.

Молекулярными фрагментами ДНК являются мономерные молекулы нуклеотидов – аденина (A), тимина (T), цитозина (C) и гуанина (G) (рис. 5.26).

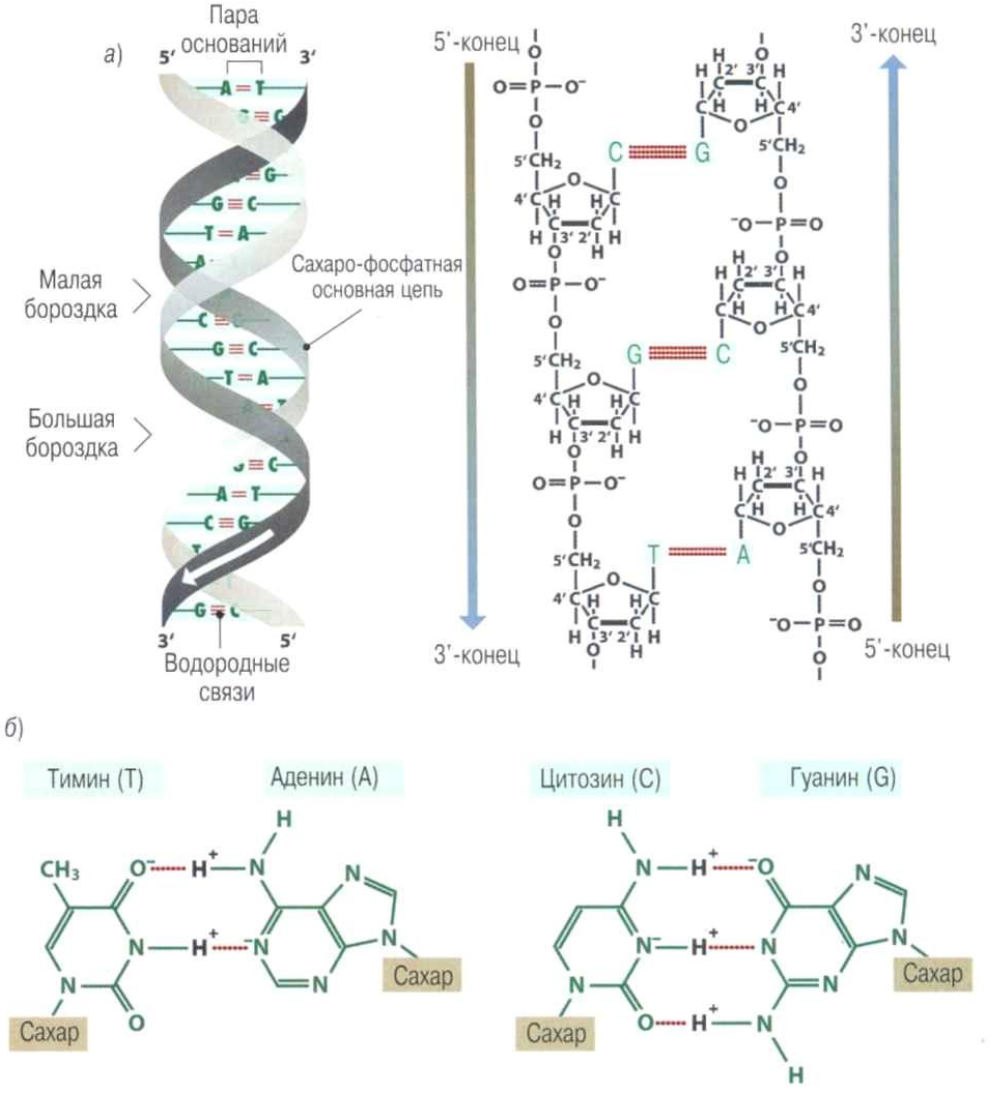


Рис. 5.26. Структура двойной спирали ДНК:
а) два представления двойной связи. Слева показана структура, где сахаро-фосфатные «основные цепи» обоих полинуклеотидов изображены в виде серых лент, а пары оснований прорисованы зеленым цветом. Справа приведена химическая структура из трех пар оснований; б) A спаривается с T, а G образует пару с C. Основания показаны контурно, а водородные связи обозначены пунктиром. Обратите внимание, что пара оснований G ≡ C имеет три водородных связи, а пара A = T только две [95]

Генетическая информация хранится в ДНК в виде большого числа триплетов нуклеооснований (GCC, CAG, ATC и т.д.). Каждый триплет биохимически передается в одну из 20 аминокислот белка в определенной последовательности. Еще в 1954 г. Г.А. Гамов предложил модель генетического кода триплетной структуры, в котором для каждого триплета было использовано название «кодон». Число возможных кодонов, построенных из 4 нуклеотидов, равно 64.

Информация, хранящаяся в ДНК, используется при кодировке синтеза всех белков, требующихся организму для его биологического функционирования. Внутриядерная ДНК управляет темплатным синтезом матричной РНК (рибонуклеиновой кислоты), непосредственной копии кода ДНК, но с одним дополнительным атомом кислорода, который помогает ей «выскользнуть» из клеточного ядра через маленькие дырочки в мембране. С помощью кода, переносимого РНК, происходит **сборка** определенных комбинаций из 20 различных аминокислот и образование биологических белков типа ферментов, а также инициирование и **транспорт белков,** которые осуществляют все биохимические превращения в организме.

Состояние двойной спирали ДНК – это состояние «ожидания» считывания информации. Когда считывается генетическая информация, двойная спираль расплетается (рис. 5.27) и используется для сборки комплементарной молекулы РНК, содержащей копию генетического кода. В свою очередь РНК собирает закодированный белок, связывая аминокислоты, которые соответствуют последовательности триплетов в коде. Эта последовательность аминокислот определяет структуру и функцию белка, образующегося в результате полимеризации аминокислот, а также формирование вторичной и третичной структуры белка.

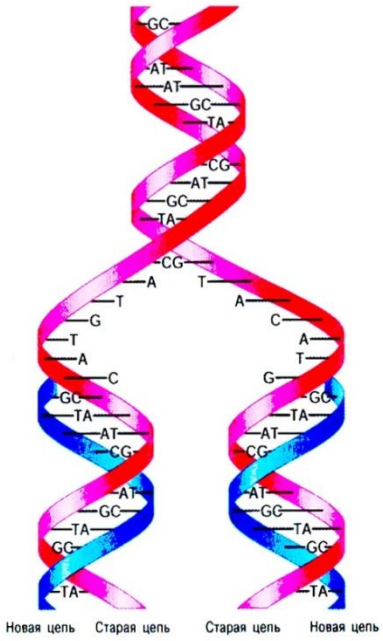


Рис. 5.27. Репликация, самовоспроизведение ДНК [5]

В молекуле ДНК, управляющей синтезом лишь одного из белков в организме человека, содержится такое количество составляющих молекул – «слов» (например, молекула аденина – А, гуанина – Г, урацила – У, тимина – Т), что из них может быть составлено «предложение», занимающее объем полномерной книги (150 000 слов). Для построения одной клетки человеческого тела необходима информация, эквивалентная содержанию примерно 20 000 книг. Такой гигантский объем информации требуется для синтеза каждого из многочисленных белков человеческого организма. А поскольку белки разных органов непохожи друг на друга, то для хранения всей информации, полностью описывающей строение человеческого тела, понадобилось бы более $20 \cdot 10^{21}$ книг [90].

Литература

1. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир. 1980 г. – 876 с.

2. Коттон Ф.А., Уилкинсон Р. Кратные связи метал-метал. М.: Мир, 1985. – 535с.

3. Фортов В.Е. Экстремальные состояния вещества на Земле и в космосе. // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №6. – С. 653 – 687.

4. Бражкин В.В. Межчастичное взаимодействие в конденсированных средах: элементы «более равные, чем другие» // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №4. – С. 393 – 401.

5. Клаг У.С., Каммингс М.Р. Мир биологии и медицины. Основы генетики. М: Техносфера, – 2007. 896 с.

6. Рамбиди Н.Г. Структура полимеров – от молекул до наноансамблей. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009. – 264 с.

7. Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.:в 2 т./ –М.: ИКЦ «Академкнига», – 2007. – Т.1. –2007.–480 с. – 2007. – Т.2. – 888с.

8. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство. – М.: Мир. 2001,– 573 с.

9. Иваницкий Г.Р. XXI век: что такое жизнь с точки зрения физики // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180. №4. – С.337– 367.

10. Реутов В.П., Шехтер А.Н. Как в XX веке физики, химики и биологи отвечали на вопрос: что есть жизнь? // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, №4. – С.393–413.

11. Лифшиц В.Г., Репинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. Владивосток: Дальнаука. – 2003. 704 с.

12. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: «Наука», – 1975. – 335 с.

13. Голикова Е.В., Молодкина Л.М., Загорская Л.Л., Гарибин Е.А. Ближняя и дальняя агрегация частиц в золе γ–$A1_2O_3$. II. Фотометрическое и ультрамикроскопическое исследование агрегативной устойчивости положительно заряженного золя γ–$A1_2O_3$ // Физика и химия стекла. 2010. – Т.36, №5. – С. 761–774.

14. Никипанчук Д.М. Яремко З.М., Федушинская Л.Б. // Межчастичные взаимодействия в дисперсиях диоксида титана. Коллоид.журн. 1997. Т.59. №3. – С. 350–354.

15. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Л., Бондаренко Г.В. Дальнодействие химического взаимодействия в твердофазнос синтезе: эффект Киркендаля и твердофазные реакции в Cu/β-CuZn и Cu/Fe/β-CuZn пленочных системах // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т.91, в. 11. – С.734–738.

16. Суздалев И.П. Размерные эффекты и межкластерные взаимодействия // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72, вып.4. – С.591–610.

17. Бацанов С.С. Энергия ковалентной связи атомов неметаллов на Ван-дер-Ваальсовых расстояниях // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т.55. №7. – С.1182–1183.

18. Нелюбина Ю.В., Антипин Н.Ю., Лысенко К.А. Анион–анионные взаимодействия: природа, энергия, роль в формировании кристаллов // Успехи Химии. – 2010. – Т.79, № 3. – С. 731–763.

19. Концепции самоорганизации: становление нового образа научного мышления. М.: Наука.– 1994.– 207с.

20. Лен. Ж.–М. Супрамолекулярная химия: концепция и перспективы / Пер. с англ. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние РАН, 1998.– 334с.

21. Кузнецов В.И., Общая химия. Тенденции развития. М.: Высш. шк., 1989. – 288 с.

22. Философский словарь. М.: Республика. – 2001. – 719 с.

23. Большая энциклопедия. М.: ТЭРРА. – 2006. – Т.19. – С. 145, – Т.43. – С. 322.– Т.48. – С. 442. – Т.56. – С. 97.– Т.60. – С. 11–16.

24. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. – 2003. – Т.72. № 8. – С. 751 –763.

25. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов.– М.: ИЛ, 1960. 127 с.

26. Николис Г., Пригожин. И. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. – М.: Мир, 1979. 190 с.

27. Пригожин И. От существующего к возникающему. – М.: Наука, 1985. – 328 с.

28. Пригожин И., Стенгерс. И. Порядок из хаоса.– М.: Прогресс, 1986. – 431 с.

29. Руденко А.П. Теория саморазвития открытых каталитических систем.–М.: Изд-во Моск. ун-та. – 1969. – 276 с.

30. Руденко А.П. Эволюционный катализ и проблема происхождения жизни // Взаимодействие методов естественных наук в познании жизни. – М.: –1976. – С. 186 – 235.

31. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация неравновесных физико-химических систем. – М.: Наука, 1983. 285 с.

32. Жданов Ю.А. Углерод и жизнь. – Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та. 1968. 80 с.

33. Самоорганизация в технических системах. Сб. научн. тр. – 1991. – Киев. – 89 с.

34. Макушок Е.М. Самоорганизация деформационных процессов. – Мн.: Навука і тэхніка. – 1991. – 272 с.

35. Олемской А.И., Харченко Д.О. Самоорганизация самоподобных стохастических систем. – М. – Ижевск, НИЦ «Регуляторная и хаотическая динамика», Институт компьют. Исслед., – 2007. – 296 с.

36. Ротару А.Х., Залож В.А. Оптическая самоорганизация экситонов и биэкситонов в полупроводниках. – Кишинев. «Штиинца». – 1990. – 167 с.

37. Нечипорук В.В. Эльгурт И.Л. Самоорганизация в электрохимических системах.–М.: Наука.–1992.–168с.

38. Шталькенберг Д.И., Сычев М.М. Самоорганизация в дисперсных системах.–Рига: Зинатне, 1990.–175с.

39. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода: в 5 томах. – Издательство СО РАН, – 2007. – Т.2. –389 с.

40. Самоорганизация в физических, химических и биологических системах. Сб. научн. тр. – 1984. – Кишинев. Изд. Штиинца. – 163 с.

41. Чайковский Ю.В. Элементы эволюционной диатропики. – М.: Наука, 1990. – 272 с.

42. Чайковский Ю.В. Активный связанный мир. Опыт теории эволюции жизни. М.: Товарищество научных изданий. КМК.– 2008. 726 с.

43. Кауфман С.А. Антихаос и приспособление // В мире науки, 1991, №10. – С. 58–65.

44. Пер Бак, Кан Чен. Самоорганизованная критичность // В мире науки, 1991, №3. – С. 16–24.

45. Пожарский А.Ф. Самоорганизация // Соросовский образовательный журнал. – 1998. № 9. – С. 52–60.

46. Смирнов В.М. Структурирование на наноуровне – путь к конструированию новых твердых веществ и материалов // Журнал общей химии, –2002. – Т. 72, вып.4. – С.633–651.

47. Томашпольский Ю.Я. Поверхностная наносегрегация химического состава в сложных оксидах // Журнал общей химии, –2002. – Т. 72, вып.4. – С.678–688.

48. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах // Успехи физических наук. 1997. – Т.167, №2. – С. 113–128.

49. Конева Н.А. Классификация, эволюция и самоорганизация дислокационных структур в металлах и сплавах // Соросовский образовательный журнал. – 1996, № 6. С. 99–107.

50. Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, – 2003. – 376 с.

51. Моиссев И.И., Варгафтик М.Н. Кластеры и коллоидные металлы в катализе // Журнал общей химии.–2002. – Т.72., в.4. – С. 550–560.

52. Кушнир С.Е., Казин П.Е., Трусов Л.А., Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации микро- и наночастиц в феррожидкостях // Успехи химии. – 2012 г. – Т.80, в.6. – С.560–570.

53. Хакен Г. Информация и самоорганизация. Макроскопический поход к сложным системам. – М.: Мир.– 1991. – 240 с.

54. Климонтович Ю.Л. Энтропия и информация открытых систем. Успехи физических наук. – 1999. – Т.169, №4. – С.443–452.

55. Эбелинг В.Б Файстель Р. Хаос и космос: синергетика эволюции. – Москва–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, – 2005. – 336 с.

56. Милованов В.П. Синергетика и самоорганизация. Экономика. Биофизика. – М. КомКнига, – 2005. – 168 с.

57. Жданов Ю.А. Энтропия информации в органической химии. – Ростов н/Д: Изд-во Ростов. Гос.ун-та. 1979. 54 с.

58. Осовский С. Нейронные сети для обработки информации / Пер. с польского И.Д. Рудинского. – М.: Финансы и статистика. – 2004. – 344 с.

59. Алесковский В.Б., Информация как фактор самоорганизации и организации вещества //Журнал общей химии, –2002. – Т. 72, вып.4. – С.611–616.

60. Пожарский А.Ф. Супрамолекулярная химия. Часть 1. Молекулярное распознавание. Соросовский образовательный журнал. – 1997, № 9. – С. 32–39.

61. Пожарский А.Ф. Супрамолекулярная химия. Часть 2. Молекулярное распознавание. Соросовский образовательный журнал. – 1997, № 9. – С. 40–47.

62. Изумрудов В.А. Явления самосборки и молекулярного «узнавания» в растворах (био)полиэлектролитных комплексов. Успехи химии. – 2008.–Т.77, в.4. – С. 401– 414.

63. Таланов В.М., Иванов В.В. Структура как источник информации о химической организации вещества // Журнал общей химии. – 2013. – Т.83, В.12. – С. 1937–1947.

64. Меснянкин С.Ю., Викулов А.Г., Викулов Д.Г. Современный взгляд на проблемы теплового контактирования твердых тел // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179. №9. – С.945–970.

65. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Рос. Хим. Журнал. – 2000. – Т.44 (6). – С.23 – 31.

66. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е. Строение нанодисперсных частиц. II. Магические числа наночастиц диоксида циркония // Физика и химия стекла. – 2002. – Т.28, №1. – С.66 – 73.

67. Булыгина Е.В., Макарчук В.В., Панфилов Ю.В., Оя Д.Р., Шахнов В.А. Наноразмерные структуры: Классификация, формирование и исследование: Учебн. пособие для Вузов.– М: САЙНС–ПРЕСС, 2006.–80с.

68. Радлугин В.И., Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // Успехи химии. – 2004. – Т.73, №2. – С. 123 –156.

69. Голикова Е.В., Голубева О.Ю., Гуревич Е.А., Ефименко Л.П., Пугачева К.Е. Процессы самоорганизации в органо-неорганической дисперсной системе, содержащей наночастицы серебра. // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. 3.– С. 413 – 426

70. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л.: «Химия». 1974. 496 с.

71. Бойко Н.И., Шибаев В.П. Жидкокристаллические карбосилановые дендримеры как новый тип самоорганизации наноструктурных материалов // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: В 5 т.; т.2. – М.: Граница. – 2007. – С.139.

72. Семчиков Ю.Д. Дендримеры – новый класс полимеров // Соросовский образовательный журнал. – 1998. –№ 12. – С. 45 – 51.

73. Михайлов О.В. Самосборка металлмакроциклических соединений в нанореакторах на основе биополимер-иммобилизованных матричных систем // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, № 1–2. – С.43–51.

74. Кушнир С.Е., Казин П.Е., Трусов Л.А., Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации микро- и наночастиц в феррожидкостях // Успехи химии. – 2012 г. – Т.80. в.6. – С.560–570.

75. Товбин Ю.К. Молекулярно-статистическая теория и многомасштабное моделирование физико-химических процессов в нанотехнологиях // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5.№ 11–12. – С. 36–57.

76. Fend Tao, Steven L. Bemasek. Understanding Odd–Even Effects in Organic Self-Assembled Monolayers // Chem. Rev. – 2007. 107, – P. 1408–1453.

77. ИлюшинГ.Д., ДемьянецЛ.Н. Кластернаясамоорганизациягерманатныхсистем Na–TR–Ge–O–H (TR = La–Lu, Y,Sc): супраполиэдрическиекластеры-предшественникиисамосборкакристаллическихструктур $Na_2Pr_6Ge_8O_{26}$, $Na_4Sc_2Ge_4O_{13}$и $Na_5ScGe_4O_{12}$ // Журн. неорг. химии. – 2009. Т.54. №3. –С. 484–496.

78. А.Р.Хохлов, Е.Е. Дормидонтова. Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах // Успехи физических наук. – 1997. – Т.167, №2. – С. 113–128

79. Климов В.В. Наноплазмоника. – М. ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 480 с

80. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208с.

81. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа. 1976. – 391с.

82. Tahara K., Tobe Y. Molecular Loops and Belts // Chem. Rev. – 2006. –V.106. – P. 5274–5290.

83. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии / Пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина.– М.: Техносфера, – 2004.(2006, 2008). –328с.

84. Бирштейн Т.М. Полимерные щетки. Соросовский образовательный журнал. – 1999. –№ 5. – С.42–47.

85. Смыков И. Нанотехнологии в стакане молока // Наука и жизнь.– 2009.– №6. –С. 18–22.

86. Третьяков Ю.Д. Дендриты, фракталы и материалы // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 11. – С. 96 – 102.

87. Lehn J–M. Programmed Chemical Systems: Multiple Subprograms and Multiple Processing/Expression of Molecular Information // Chem. Eur. J. –2010. V.6. №12. –P.2097–2102.

88. Крам Д. Получение комплексов «гость–хозяин»: (Нобелевская лекция) // Новое в жизни, науке и технике. Сер. Химия. – М.: Знание, – 1989. – № 1.– С. 13–28.

89. Чирков Ю. Молекулярные контейнеры // Наука и жизнь. – 2010. – № 7. – С. 14– 19.

90. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. – М.: Мир, 1979. –550 с.

91. Евдокимов Ю.М., Салянов В.И., Семёнов С.В., Скуридин С.Г. Жидкокристаллические дисперсии и наноконструкции ДНК. М.: Радиотехника, 2008.– 296с.

92. Зенгер В. Принципы организации нуклеиновых кислот / Под ред. В.К. Вайнштейна. – М.: Мир. – 1987. – 584 с.

93. Суздалев И.П., Суздалев П.И. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров // Успехи химии. – 2006. – Т.75, № 8. – С. 715 – 752.

94. Русанов А.И. Удивительный мир наноструктур // Журнал общей химии.–2002.–Т.72, №4.–С.532–549.

95. Терри А. Браун. Геномы / Пер. с англ. – М.–Ижевск: Институт компьют. исслед., 2011. – 944 с.

96. Глик Б., Пастернак Дж. Молекулярная биотехнология: Принципы и применение. – М.: Мир, 2002. – 589 с.

97. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. – М.: Физматлит, 2005. 232 с.

98. Торопов Н.А., Булак Л.Н. Кристаллография и минералогия. Л.: Изд-во лит. по строит., 1972. – 503 с.

99. Шульц М.М. Стекло: Структура, свойства, применение // Соросовский Образовательный Журнал. – 1996. № 3. – С. 49–55.

100. Барзаковский В.П., Добротин Р.Б. Труды Д.И. Менделеева в области химии силикатов и стеклообразного состояния. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 217 с.

101. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. Л.: Наука, 1979. 197 с.

102. Смолеговский А.М. Развитие представлений о структуре силикатов. М.: Наука, 1979. 231 с.

103. Либау Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 410 с.

104. Kerr G.T. Synthetic Zeolites // Sci. Amer. – 1989. July. – P. 82–87.

105. Пущаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. – 160 с.

106.Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах. – М.: Мир. – Т.3. 1988. –564 с.

107. Таланов В.М., Ерейская Г.П., Юзюк Ю.И. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. М.: Изд-во «Академия Естествознания», 2008. – 389 с.

108. Маккей А.Л. De nive quinquanangula – о пятиугольниках снежинках // Кристаллография.– 1981. – Т.26. В.5. – С. 910–919.

109. Шеннон К. Работы по теории информации и кибернетике. – М.: ИЛ, 1963. – 830 с.

110. Хартли Р.В.Л. Передача информации. Теория информации и ее приложения. – М.: Физматлит, 1959. 35 с.

111. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Юрьев Г.С., Иванов Ю.Ф. Сосуществование кубической и тетрагональной структур в наночастице иттрий-стабилизированного диоксида циркония // Неорган. материалы. – 2001. – Т. 37, № 9. – С. 1117–1119.

112. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е., Глушкова В.Б. Строение ультрадисперсных частиц–кентавров диоксида циркония // Физ. и химия стекла. – 2001. –Т. 27, № 3. – С. 419–428.

113. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Мадисон А.Е., Ли Дж. Й. Исследование наночастиц диоксида циркония методом электронной микроскопии высокого разрешения // Физ. и химия стекла. – 2002. – Т. 28, № 5. – С. 459–464.

114. Alok Singh, Tsai A.P. On the cubic W phase and its relationship to the icosahedral phase in Mg-Zn-Y alloys // Scripta Mater. – 2003. – V. 49, N. 2. – P. 143–148.

115. Mitsuhashi T., Ichihara M., Tatsuke U. Characterisation and ctabilisation of metastabile tetragonal ZrO_2 // J. Amer. Ceram. Soc. – 1974. – V.57, N.2. – P.97–101.

116. Шевченко В. Я., Самойлович М. И., Талис А. Л., Мадисон А. Е. Наноструктуры с когереньными границами и локальный подход // Физика и химия стекла. – 2004. –Т.30, N6. –С. 732–748.

117. Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов. М.: Физматлит, 2010. – 270 с.

Глава 6.
КЛАСТЕРЫ И КЛАСТЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

6.1. Кластеры

Термин «кластер» происходит от английского «cluster» – рой, скопление, гроздь, груда и широко используется в естественнонаучной и гуманитарной литературе. Понятие «кластер» отражает одну из форм организации вещества на пути от атома до конденсированного состояния. Введение понятия «кластер» оказало плодотворное влияние на развитие методов синтеза большого числа новых соединений, имеющих важное практическое значение [1–53].

В химии и физике это понятие, по-видимому, стали использовать с 1964 года, когда Ф.А. Коттон предложил называть кластерами химические соединения, в которых **атомы металла образуют между собой прочную химическую связь** [1]. Примером таких соединений может быть ион $[Re_2Cl_8]^{2-}$, в котором атомы рения непосредственно связаны друг с другом (рис. 6.1). Длина связи металл-металл в этом ионе равна d(Re–Re) = 0.222 нм, что на 0.054 нм короче межъядерного расстояния в металлическом рении. Еще одним примером может быть полиядерное соединение $Ta_6Cl_{14}\cdot H_2O$ с гомоатомными связями Ta–Ta, которое было получено еще в 1907 году [3].

Основной смысл, вкладываемый в этот термин «кластер», состоит в замкнутости и структурной обособленности определенной группировки атомов, связанных между собой гомоатомными связями. Способность большого числа атомов образовывать между собой гомоатомные ковалентные связи – отличительная особенность атомов углерода. В химии известно большое число кластеров и кластерных ионов из атомов углерода. Известны другие вещества, содержащие гомоатомные связи: в молекуле озона O_3 таких связей две, в P_4 – шесть, в ромбической сере S_8 – восемь связей. Особое значение имеют кластеры из металлических атомов. В 30-х годах гомоатомные связи металл-металл были открыты в многозарядных катионах Sn_9^{4-} и Bi_9^{5+}, входящих в состав так называемых фаз Цинтля.

В физике, химии и металлургии представления о небольших группах атомов, ионов и молекул издавна использовались для описания образования зародышей фазы при кристаллизации, исследования процессов конденсации и испарения, свойств композиционных и дисперсных сред, формирования ассоциатов в жидкостях, расплавах и т.д. Но только в последние 20 лет исследование малых атомных комплексов как экспериментальное, так и теоретическое, вышло на качественно новый уровень. В настоящее время получены и исследуются кластеры самого разнообразного состава, начиная от простых однородных по составу и строению до содержащих сложные, многоатомные молекулы.

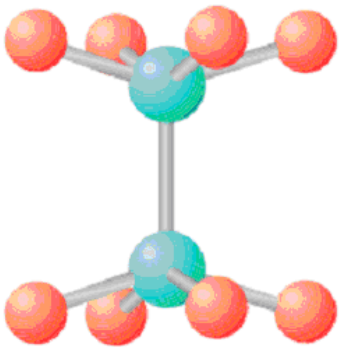


Рис. 6.1. Структура кластерного аниона $[Re_2Cl_8]^{2-}$ [2]

В чем отличие металлических кластеров от обычных моноядерных комплексов? Прежде всего в том, что кластеры содержат несколько металлических атомов. Эти атомы образуют центральную часть кластера – металлическое ядро, имеющее свою геометрическую струк-

туру. Главная особенность кластеров состоит в том, что составляющие их атомы существуют не обособленно друг от друга; для них характерно сильное взаимодействие. Связи M–M характеризуются короткими межъядерными расстояниями (меньшими, чем расстояния в соответствующих металлических кристаллах), обладают высокими энергиями и имеют иногда высокую кратность связи (двойную и даже тройную). Вокруг металлического ядра располагаются лиганды, образуя «лигандную корону» или оболочку (рис. 6.1).

Кластеры, как замкнутые структурные образования из атомов одного (гомоядерные) или нескольких (гетероядерные) элементов, относятся к 0D–наноструктурам. Кластеры состоят из различного числа атомов – от единиц до десятков и сотен тысяч, поэтому занимают промежуточную область между отдельными атомами и микроскопическими образованиями (рис. 6.2) и проявляют свойства, отличные от тех и других. Их физические характеристики существенно зависят от вида и числа входящих в них атомов.

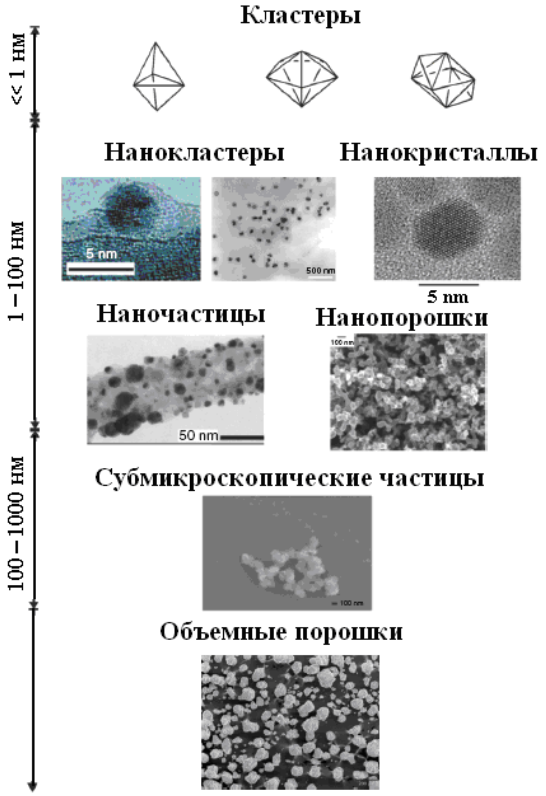


Рис. 6.2. Место кластеров в структурно-масштабной иерархии 0D наноматериалов:
кластеры, наночастицы, нанокристаллы, нанопорошки, субмикроскопические частицы, микроскопические порошки $Os_5(CO)_{16}$, $Os_6(CO)_{18}$, $[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$. Нанокристаллы проиллюстрированы на примере CdSe [5]

Кластеры могут существовать как самостоятельно, так и входить в состав сложных структур. В кластерном состоянии могут находиться любые металлы и сплавы, карбиды, нитриды, оксиды, бориды, сульфиды и другие соединения, в том числе керамические и композиционные.

При компактировании кластеров образуются материалы, обладающие ценным комплексом свойств [4]:

– повышенной энергонасыщенностью, что приводит к значительному понижению температуры плавления, выделению избыточной энергии, часто достаточной для поддержания самораспространяющегося процесса спекания кластерных частиц или их энергичного взаимодействия с матрицей, в которой они диспергированы;

– высокой твердостью, которая может достигать теоретических значений с одновременным увеличением ударной вязкости и предела текучести.

Другие особенности свойств кластеров и кластерных материалов рассмотрены в главах 3 и 9.

6.2. Классификация кластеров

С химической точки зрения кластеры могут быть ионными (рис. 6.1), **атомными** (рис. 6.3) и **молекулярными** (рис. 6.4–6.6). В ионных и молекулярных кластерах металлический остов стабилизирован лигандами L.

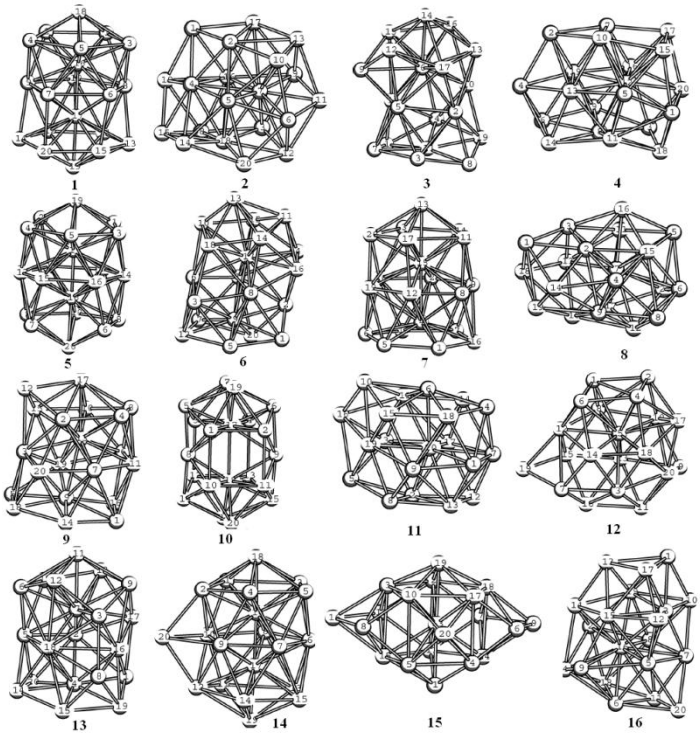


Рис. 6.3. 16 устойчивых изомеров кластеров Al_{20} [5]

Кластерные соединения металлов (Me) с общей формулой Me_nL_m подразделяются на малые (m/n< 1), средние (m/n≈ 1), большие (m/n> 1) и гигантские (m>n). Малые кластеры обычно содержат до 12 атомов металла, средние и большие до 150, а гигантские – свыше 150, при этом их диаметр достигает 2–10 нм.

Примером молекулярных кластеров является вода. Как показали результаты ИК спектроскопии, вода в газообразном состоянии образует димеры, тримеры, тетрамеры, пентамеры и др. (рис. 6.4, 6.5) [51], а также способна образовывать супрамолекулярные структуры – клатраты (глава 10.). Природа химической связи в таких кластерах между молекулами воды водородная (донорно-акцепторная).

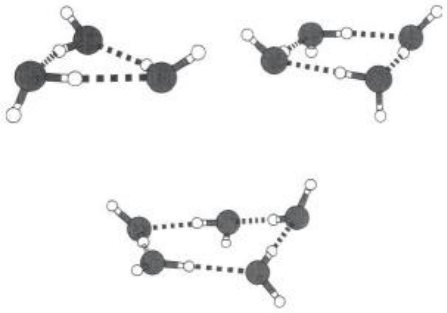


Рис. 6.4. Примеры плоскостных кластеров воды [51]. Пунктирные линии показывают водородные связи

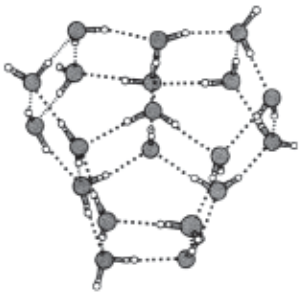


Рис. 6.5. Объемные пентагональные призматические кластеры воды [51]

Среди кластеров простых веществ особое место занимают металлические кластеры [4, 5]. Если ограничиться только металлсодержащими соединениями, то в этом случае понятие кластер применимо только к трем типам объектов, указанных на рис. 6.7 [4].

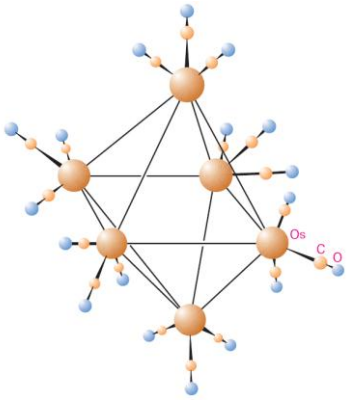


Рис. 6.6. Атомная модель шестиядерного октаэдрического карбонильного кластера осмия $Os_6(CO)_{18}$ [4]

Частицы с диаметром менее 30 нм называют ультрадисперсными. Металлические кластеры по своей природе являются неравновесными образованиями и характеризуются высокой плотностью электронных состояний, обладают большим запасом внутренней энергии. Это означает, что кластеры – неустойчивые образования, стремящиеся к самопроизвольной агрегации и активному взаимодействию со средой, в которой они находятся. Поэтому проблема их стабилизации – это центральная проблема химии и физики кластеров.

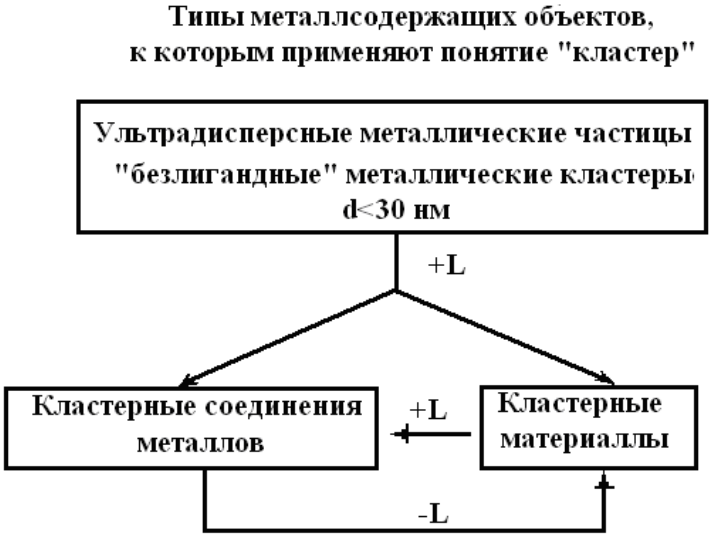


Рис. 6.7. Классификация металлсодержащих кластеров [4]

Для стабилизации кластеров их окружают лигандами, в качестве которых могут быть молекулы CO, NO, NH_3, органические соединения, полимеры. **Условно** выделяют две группы соединений: **молекулярные кластерные соединения** илиполимерные соединения, содержащие кластерыи **кластерные материалы** [4]**.**

Кластерные соединения – соединения металлов, молекулы которых содержат окруженный лигандами остов из атомов металлов, находящихся на расстояниях, допускающих прямое взаимодействие металл-металл (рис. 6.8) [4]. Место кластерных соединений в ряду металлсодержащих ультрадисперсных веществ показано на рис. 6.9, а на рис. 6.10 указаны элементы, для которых получены различные типы кластерных соединений. Характерным признаком кластерных соединений, как уже отмечалось, служат короткие (не более 0.35 нм) расстояния металл–металл. При этом в кластерах, содержащих небольшое число металлических атомов, химические связи металл-металл являются локализованными ковалентными связями, но по мере укрупнения кластеров эти связи приобретают все в большей степени делокализованный характер, существующий в компактном металле.

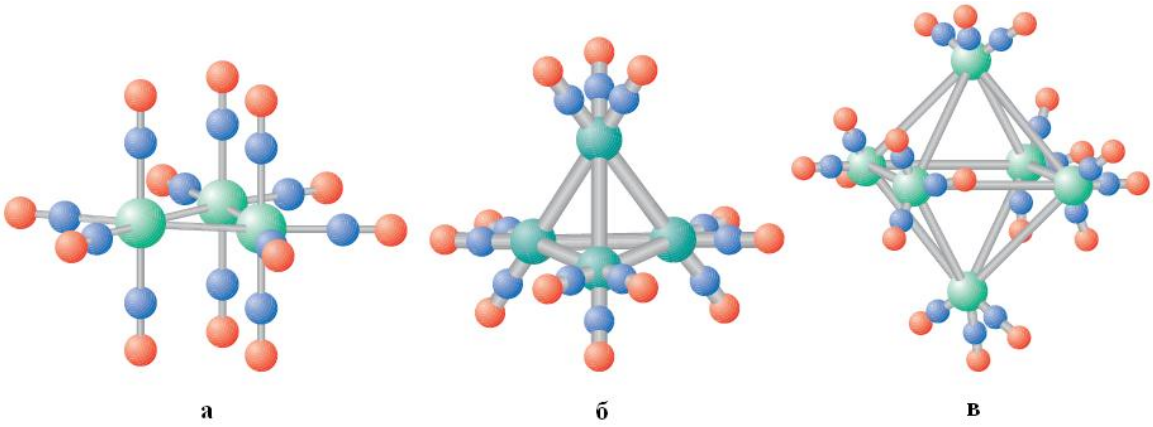


Рис. 6.8. Структура карбонильных кластеров $Os_3(CO)_{12}$ (а), $Ir_4(CO)_{12}$ (б), $[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$ (в) [2]

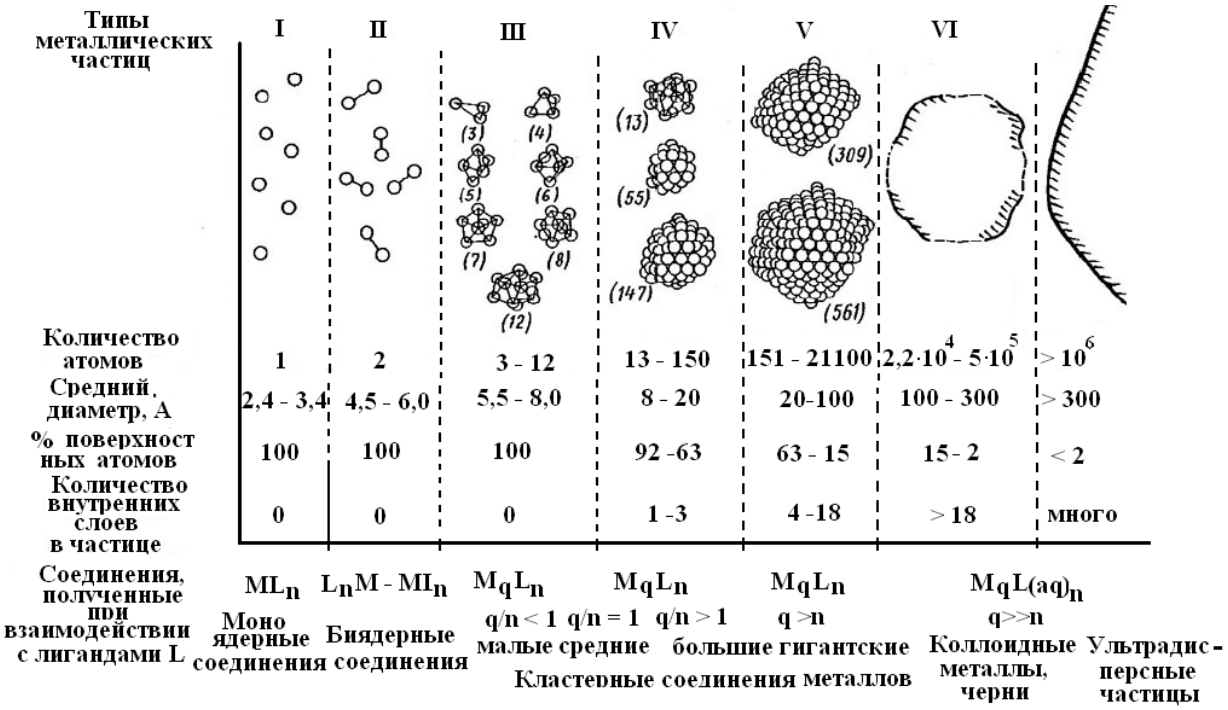


Рис. 6.9. Связь между ультрадисперсными металлическими частицами и кластерными соединениями металлов [4]

Кластерные материалы – вещества, в составе которых имеются группировки из атомов металлов, находящихся на расстояниях, допускающих взаимодействие металл-металл. Кластерные материалы содержат металлоцепи, металлоциклы, металлополиэдры (см. раздел 6.7). К кластерным материалам относятся также вещества, содержащие в матрицах органических полимеров или цеолитов металлические атомы.

Пристальное внимание к металлическим кластерам объясняется особенностями их электронной структуры с одной стороны, а с другой – относительной простотой их получения для экспериментальных исследований. При этом оказалось, что экспериментальные результаты по изучению электронной структуры, оптических свойств, процессов взаимодействия между собой и с другими частицами, процессов образования и распада кластеров могут быть интерпретированы с помощью достаточно наглядных теоретических моделей и уже существующих методов расчетов в теории многих тел [6–10].

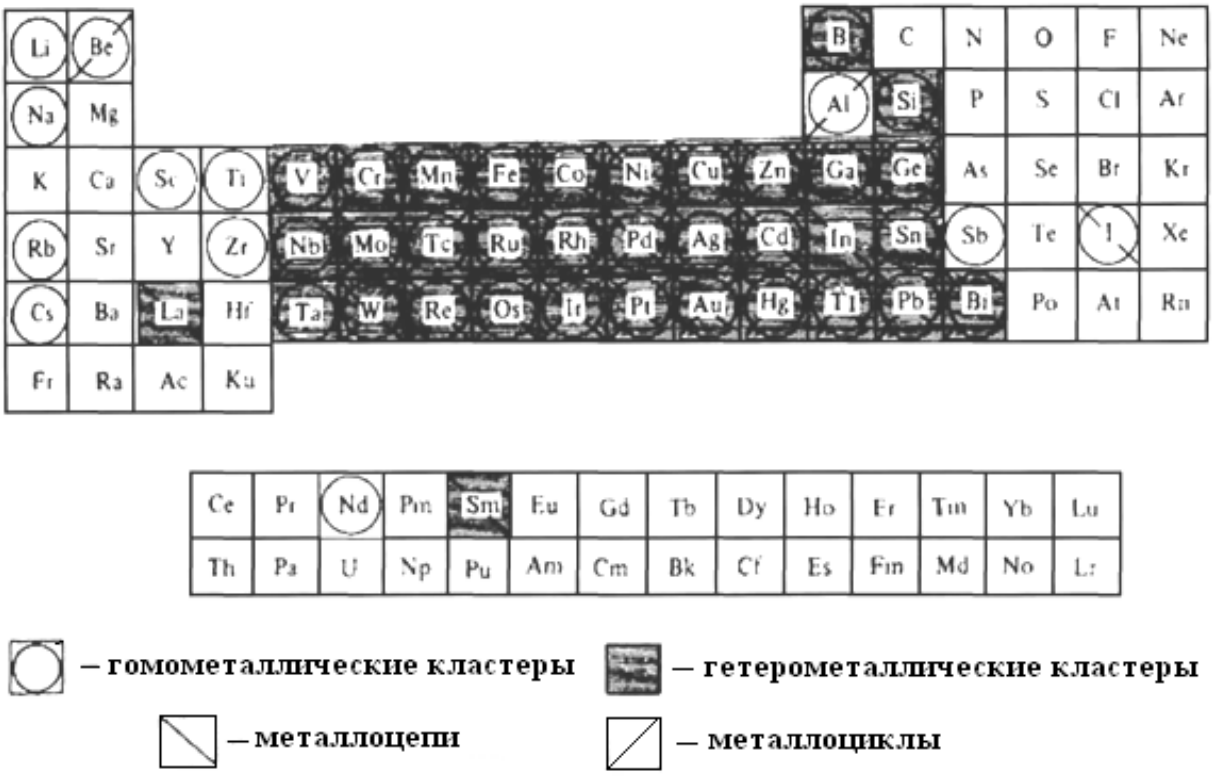


Рис. 6.10. Элементы, для которых получены кластерные соединения [4]

Анализ рис. 6.10 свидетельствует о том, что большинство химических элементов, преимущественно d–элементы, образуют кластеры различного типа [4].

6.3. Кластеры металлов

Атомы девяносто восьми из ста восемнадцати известных в настоящее время химических элементов образуют металлы. Отличительной особенностью электронного строения атомов металлов является малое количество валентных электронов на внешнем энергетическом уровне. Валентные электроны s-элементов – это внешние ns^1 или ns^2-электроны. У d-элементов – это $(n–1)d^xns^2$-электроны. У f-элементов лантаноидов и актиноидов – это $(n–2)f^x(n–1)d^1ns^2$-электроны.

При взаимодействии атомов металлов и образовании твердого тела происходит изменение электронной структуры и упорядочение расположения атомов. Внешние валентные электроны атомов делокализуются, положительно заряженные атомные остовы (катионы) образуют дальний порядок в трех координатных направлениях, образуя металлические кристаллы. Нелокализованные электроны свободно движутся в кристалле, образуя «электронный газ», связывающий катионный каркас металла. Длина свободного пробега электронов более~ 10 нм, электрон пробегает в среднем мимо ~ 100 атомных остовов без столкновений за время ~ 10^{-14}с.

Каково типичное время формирования металлических кластеров? Пусть металлический сферический кластер находится в инертной среде. Типичная температура T_v и давление P_v испарения для металлов порядка 1000–1500 К и 1–10 мбар соответственно. Рассмотрим рост нанокластера радиусом R в 1 нм, в котором находится 100–200 атомов. Кинетическая теория газов дает для атомного потока Φ_v(то есть, числа металлических атомов в секунду, попадающих на поверхность кластера)

$$\Phi_v = p_v A_{eff}/(2\pi m_v k_B T_v)^{1/2},$$

где $A_{eff} = 4\pi R^2$, и m_v – масса атомов. Это дает Φ_v~ $10^7 c^{-1}$, соответствуя времени $\tau = \Phi_v^{-1}$~ 10^2 нс. Таким образом, кластер из 10^3 атомов выращен за миллисекунды.

Структура кластеров может быть исследована дифракционными методами. В дифракционном эксперименте, электронный пучок с энергией 30 – 50 КэВ пересекает пучок кластера. Быстрые электроны рассеиваются от атомов кластера и дифракция регистрируется. Интерпретация дифракционных профилей позволяет определить геометрию, средний размер и температуру кластера.

В 1984 г. В. Найт с сотрудниками показали, что металлические кластеры имеют энергетические уровни. Подобно атомам с полностью заполненными s, p, d и f– оболочками и являющимися наиболее стабильными, наиболее стабильными являются кластеры с полностью заполненными электронными оболочками. Такие кластеры называют **«магическими»** кластерами. Хотя кластеры являются нестабильными соединениями, с помощью масс-спектроскопии удалось обнаружить, что некоторые из них проявляют наибольшую устойчивость. Числа атомов (или молекул), входящих в состав таких стабильных кластеров, назвали **магическими числами.**

Имеются разные способы определения магических чисел. Один из них основан на масс-спектрометрическом анализе кластеров, которые образуются в потоке газа, вытекающего из сопла. При этом заряженные кластеры появляются в результате бомбардировки нейтральных кластеров электронным ударом. Другой способ использует бомбардировку поверхности ионами, имеющими высокую энергию. Наряду с простыми атомными частицами ионы откалывают от поверхности осколки, содержащие большое число атомов или молекул. Масс-спектроскопический анализ образуемых при этом заряженных кластеров позволяет определить их магические числа.

Установлено [11], что кластеры гелия He_n имеют магические числа n = 7, 10, 14, 30 для обоих изотопов и n =23 для изотопа ^4He. Магические числа для кластеров неона Ne_n n =13, 21, 55, 75, для кластеров аргона Ar_n n =14, 16, 19, 21, 23, 27, для кластеров криптона Krn =14, 16, 19, 22, 27, 29, 75, 87, для кластеров ксенона Xe_n n =13, 16, 19, 25, 55, 71, 87, 147.

Наиболее подходящей структурой для кластера, состоящего из атомов инертного газа, является структура икосаэдра, которая отвечает короткодействующему взаимодействию входящих в него частиц. Первое магическое число для икосаэдра n= 13 относится не только к кластеру, составленному из атомов инертного газа, но также и из молекул с замкнутой электронной оболочкой. Так, для кластеров $(SF_6)_n$ магическое число n= 13, для кластеров $(C_2F_2Cl_2)_n$ оно составляет 13, 19 [11].

Отметим, что икосаэдр – аналог кристаллической системы с плотной упаковкой, имеющей структуру гранецентрированной кубической решетки. Такую структуру обычно имеют кристаллы инертных газов. Икосаэдр можно представить как систему с оболочечной структурой, причем магические числа отвечают заполнению соответствующей оболочки и описываются формулой:

$$n = (10N^3 – 15N^2 + 11N – 3)/3,$$

где N –номер оболочки [11, 12]. Из этой формулы получается последовательность магических чисел n = 1, 13, 55, 147, 309, 567 (рис. 6.11).

Другой структурой с плотной упаковкой, которая при некоторых условиях наблюдается у кристаллов инертного газа, является объемно-центрированная кубическая решетка. Ее аналог – додекаэдр; магические числа додекаэдра определяются формулой [12]:

$$n = N (15N – 1)/2,$$

и составляют следующую последовательность: n = 7, 29, 66, 118, 185.

Анализируя природу магических чисел кластеров, можно выделить две различные **модели** взаимодействия частиц в кластере, приводящие к различным геометрическим структурам кластеров и, как следствие, – к различным наборам магических чисел. Согласно одной из моделей, которую иногда называют **моделью мягких сфер** [11], в кластере имеет место плотная упаковка атомов, которой соответствуют обладающие максимальной стабильностью упомянутые выше оболочечные икосаэдрические структуры с магическими числами n = 1, 13, 55, 147, 309, 561... Другая модель, называемая **моделью жестких сфер**, соответствует взаимодействию частиц в кластере с фиксированным равновесным межъядерным рассто-

янием и проявляется в стабильных оболочечных структурах многогранников с магическими числами n = 2, 8, 20, 40, 58, 90... Как показывает анализ результатов экспериментов по определению магических чисел, для приближенного описания структуры газовых атомных или молекулярных кластеров может быть использована модель мягких сфер, а для описания структуры кластеров металлов больше подходит модель жестких сфер [11].

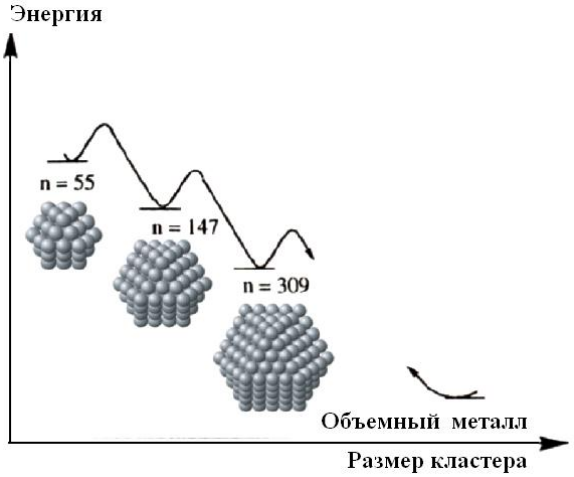


Рис. 6.11. Относительные энергетические уровни и «магические числа» металлических кластеров, у которых более 75% атомов локализованы на поверхности.

Следует иметь в виду, что структуры реальных кластеров нередко несут в себе одновременно черты обеих указанных выше моделей. Это может проявляться в возникновении более сложных структур и, соответственно, приводить к наборам магических чисел, существенно отличных от наборов, приведенных выше.

6.3.1. Кластеры щелочных металлов

Кластеры щелочных металлов имеют простое электронное строение; в каждом атоме на внешнем энергетическом уровне имеется один s–электрон. Такие s^1–кластеры образуются в атомных или молекулярных пучках в высоком вакууме, они не имеют лигандов и представляют собой удобный объект для изучения электронных свойств наноразмерных (1–2 нм) структур. Как и для молекул, основными параметрами, которые поддаются измерению и интерпретации, являются: число атомов, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, энергия диссоциации и оптическое поглощение кластеров [11].

Кластеры, наночастицы металлов собираются, самоорганизуются из атомов в определенной последовательности, образуя ансамбли с периодичностью состава и структуры. Так, атомы натрия образуют устойчивые одновалентные частицы Na_3, Na_9, Na_{19} и галогеноподобные кластеры Na_7Na_{17}, обладающие повышенной химической активностью. Наименьшую активность проявляют частицы с закрытыми электронными оболочками – Na_2, Na_8, Na_{18}, Na_{20}. Магические числа, установленные для кластеров Na_n, составляют n = 2, 8, 20, 40, 58, 92, 132, 138, …[11, 50] что хорошо соответствует набору магических чисел в модели жестких сфер. Экспериментальным доказательством существования устойчивых «магических» кластеров натрия является масс-спектр (рис. 6. 12) и зависимости энергии ионизации от размеров кластера (рис. 3.14).

Для наночастиц натрия, содержащих несколько тысяч атомов, также обнаружено явление периодичности в стабильности частиц. При содержании в частицах более 1500 атомов Na преобладает геометрическая упаковка с закрытыми оболочками, подобными инертным газам. В связи с этими данными предпринимаются попытки по созданию электронной и геометрической таблиц кластеров по аналогии с таблицей Д.И. Менделеева.

Увеличение числа атомов в кластере приводит к быстрому росту энергии упругой деформации, которая пропорциональна объему. В результате в кластере большого размера

увеличение упругой энергии может превысить эффект от уменьшения поверхностной энергии, а это приведет к дестабилизации икосаэдрической структуры.

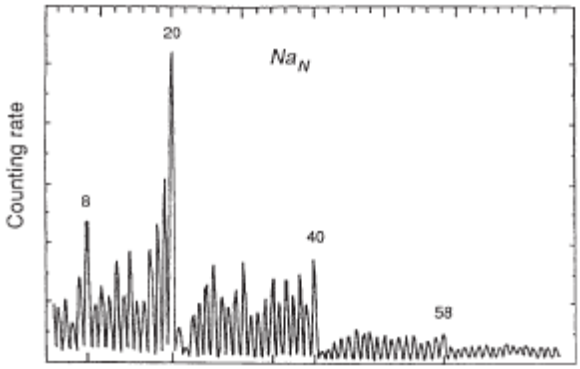


Рис. 6.12. Масс-спектр кластеров натрия [50]

Существует некоторый критический размер, выше которого икосаэдрические структуры становятся менее стабильными, чем кубические или гексагональные. Этот характеристический критический размер для наночастиц соответствует размерам порядка 10 нм.

6.3.2. Кластеры переходных металлов

В отличие от кластеров щелочных металлов и углерода, кластеры переходных металлов имеют более сложную электронную структуру, поскольку валентными электронами у них являются кроме внешних s-электронов внутренние d– или f– электроны.

Стабильность и реакционная способность кластеров переходных металлов обусловлены двумя рядами магических чисел, один из которых связан с электронной оболочкой, как и у кластеров щелочных металлов, другой – с геометрическим фактором (плотнейшей упаковкой), как у кластеров инертных газов [11]. Указанные особенности электронного строения и свойств обусловливают трудности в предсказании стабильности критических размеров кластеров d– и f–элементов.

Следует отметить, что для кластеров переходных металлов особое значение имеет способность атомов находиться в разных валентных состояниях. Как показали результаты экспериментальных исследований, не все металлы образуют «магические» кластеры.

На рисунках 6.13–6.15 представлены снимки кластеров переходных металлов, полученные методами электронной микроскопии высокого разрешения.

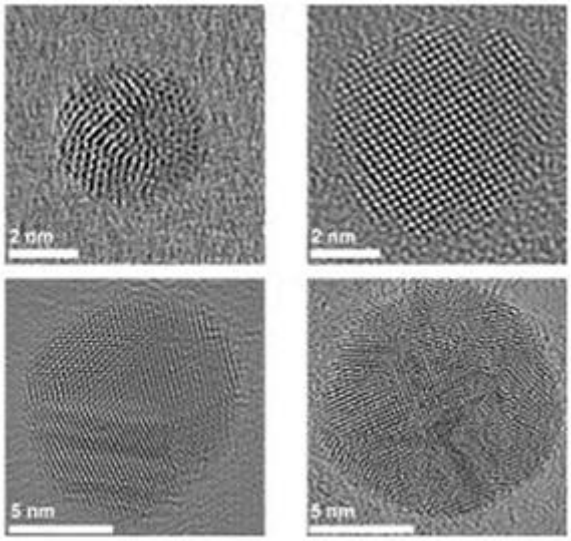


Рис. 6.13. Кластеры золота. На снимках видны отдельные группы атомов. Изображение получено методом высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии [50]

Электронно-микроскопические исследования показывают, что все кластеры чистых металлов, сплавов или их композиций имеют кристаллическое строение (рис. 6.2, 6.13–15, 2.1, 5.5). Поверхностные слои имеют нарушения упорядоченности в расположении атомов.

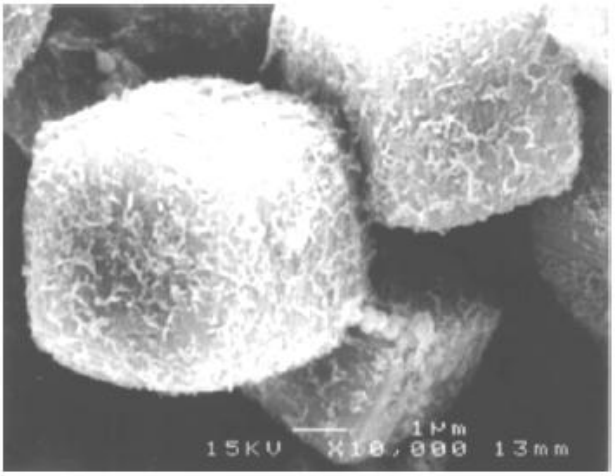


Рис. 6.14. Кубические кластеры $Mn_{ядро}Ni_{оболочка}$ (покрытых стабилизирующими молекулами-лигандами), изображение получено методом сканирующей электронной микроскопии [51]

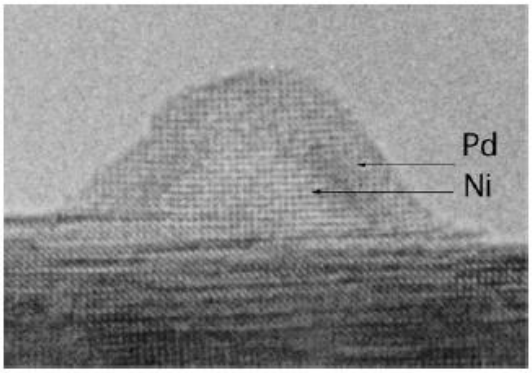


Рис. 6.15. Кластер $Ni_{ядро}Pd_{оболочка}$ на подложке. Изображение получено методом высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии [51]

На рисунке 6.16 приведен пример изменения упорядоченности атомов при плавления кластеров меди, имеющих при низких температурах структуры правильного октаэдра (а) и правильного усеченного октаэдра (б)

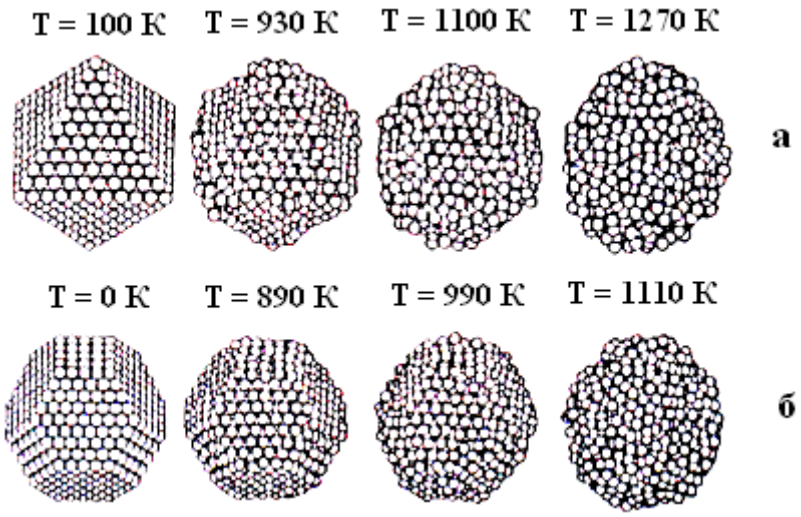


Рис. 6.16. Изменение структуры кристаллических кластеров меди при нагревании; число атомов меди в кластерах: а) n = 891 и б) n = 1291 [47]

Когда кластер плавится, он теряет кристаллическую структуру и вместе с ней магические числа [45–47].

6.3.3. Остовная изомерия малых металлических кластеров

Для малых металлических кластеров характерно явление изомерии. Рассмотрим более подробно металлические частицы с числом атомов от 3 до 5 (рис. 6.17). Хотя, как уже отмечалось, экспериментальных методов получения индивидуальных частиц таких размеров пока нет, их теоретическое изучение проводилось неоднократно. Определение равновесных форм малых агрегаций атомов обычно проводят путем минимизации потенциальной энергии частиц, получаемых за счет постепенного увеличения числа атомов в кластерах. В процессе минимизации энергии предполагают, что атомы металлов таких частиц имеют плотную упаковку в виде жестких или деформируемых шаров. В модели жестких шаров учитываются связи с ближайшими соседями, и минимуму энергии отвечает конфигурация с наименьшим числом ненасыщенных поверхностных связей. Модель деформируемых шаров учитывает дальнодействующее взаимодействие атомов, описываемое потенциалами Леннарда–Джонса или Морзе, и допускает сокращение длин связей. Установлено, что по мере включения более дальнодействующих взаимодействий количество изомеров уменьшается. Так, для 11–атомной частицы расчеты с использованием модели жестких сфер дают свыше 473 только тетраэдрических конфигураций, тогда как с помощью потенциала Леннарда–Джонса получено 145 изомеров, а с использованием потенциала Морзе – всего 23 изомера [11].

Ясно, что нахождение общего числа минимумов энергии, отвечающих различным изомерам, представляет трудную расчетную задачу уже при $N \geq 6$. С ростом числа атомов в частице число возможных изомеров резко возрастает. Например, для $N = 13$ при расчетах с использованием модели деформируемых сфер общее число изомеров, соответствующих минимумам потенциальной энергии, равно 988; первым в этой последовательности стоит 13–атомный икосаэдр, обладающий наибольшей энергией связывания, в конце последовательности расположены частицы с большой внешней поверхностью, почти линейные.

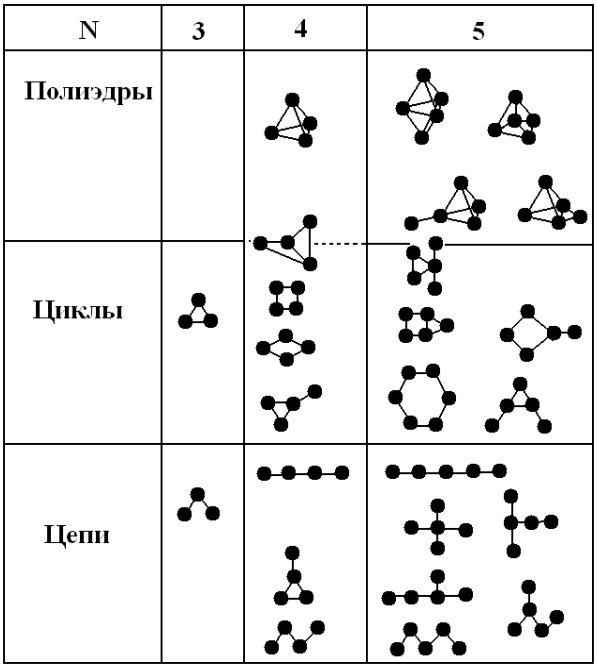


Рис. 6.17. Типы изомеров для гомоэлементных кластеров с N = 3–5

Квантовохимические расчеты, использующих потенциал Леннарда–Джонса, дают иные результаты в том, что касается относительной устойчивости тех или иных изомеров. Прежде всего в ряде случаев, вопреки ожиданиям, показано, что наиболее стабильными оказы-

ваются линейные, а не компактные сферические конфигурации атомов (для N = 3÷10 и M = Ag, Au, Cu, Cd, Pd). В других расчетах на примере кластеров Ni показано, что стабильность кластеров возрастает при переходе от линейных к плоским циклическим и от последних – к объемным конфигурациям атомов. В дальнейшем оказалось, что эти последовательности различны для разных металлов. Так, для Sn_3, Ni_3, Cu_3 более стабильна линейная, а не треугольная форма, в то время как для Ti_3, Cr_3 и Fe_3 треугольная конфигурация стабильнее линейной. Для Sn_4 квадрат стабильнее линейной формы, для Ti_4, Cr_4, Fe_4 и Ni_4 также наиболее стабильна циклическая конфигурация, тогда как в наиболее стабильной конфигурации Cr_4 атомы располагаются в виде зигзага.

На основе результатов исследования рентгеновского излучения был проведен расчет стабильности кластеров лития (N= 2 ÷ 13). Сравним результаты, полученные для квадратного и тетраэдрического (Li_4), а также кубооктаэдрического и икосаэдрического лития (Li_{13}). Расчеты показывают, что энергии связи в расчете на атом для обеих конфигураций одинаковы, несмотря на то, что тетраэдр имеет шесть эквивалентных связей, а квадрат – четыре, но расстояния металл–металл для квадрата на 8% больше, чем для тетраэдра.

Оказалось, что икосаэдрический кластер Li_{13} является более стабильным и имеет меньшие равновесные расстояния металл–металл, чем кубооктаэдрический. Таким образом, и квантовохимические расчеты различными методами, и расчеты с использованием потенциалов Леннарда–Джонса показывают, что энергетические различия между изомерами невелики и не позволяют с уверенностью исключить из рассмотрения тот или иной изомер или группу изомеров как неспособные к существованию в реальных системах. Эти небольшие различия в энергетических характеристиках между изомерами могут быть полностью нивелированы или изменены на обратные при переходе от «голых» кластеров к кластерным соединениям, где энергии взаимодействия с лигандами по величине могут превосходить взаимодействия металл–металл. Следовательно, для целей химических исследований нельзя ограничить рассмотрение только компактными металлическими частицами, необходимо учитывать другие возможные изомеры.

Включение в рассмотрение изомеров, не отвечающих минимуму потенциальной энергии, существенно увеличивает их число. На рис. 6.17 показаны возможные изомеры для небольшого числа атомов металлов (N= 3 ÷6). Прежде всего, необходимо отметить, что в отличие от соединений углерода, где «жесткость» четырех гибридных sp^3–орбиталей диктует выбор возможных изомеров, для атомов металлов, в особенности переходных, геометрические возможности существенно шире, что приводит к значительному увеличению числа возможных изомеров при одном и том же числе атомов, Так, уже при N = 3 для металлов имеют самостоятельное значение линейная и изогнутая цепочки. По существу, те же причины приводят к тому, что для металлов нет ограничений, связанных с так называемой энергией напряжения, характерной для малых углеродных циклов; в результате здесь возможны конденсированные трех– и четырехчленные циклы, спираны и т.п. Все это приводит к существенному увеличению числа возможных изомеров для одного и того же числа атомов.

На рис. 6.17 показаны также возможные сочетания цикл–цикл, цикл–цепь, цикл–полиэдр, цепь–полиэдр и т.п. Ясно, что с ростом числа атомов металла доля таких структур будет стремительно увеличиваться. Кроме того, появятся новые сочетания – полиэдр–полиэдр.

Таким образом, мельчайшие металлические частицы, служащие остовами для кластерных соединений металлов, имеют огромное число изомеров, кроме того, во многих случаях возможно образование энантиоморфных пар изомеров и, наконец, введение гетероатомов может увеличить число изомеров до величин, с трудом поддающихся количественной оценке.

6.4. Оболочечная модель электронной структуры кластеров

Началом современного этапа физики металлических кластеров можно считать открытие оболочечной электронной структуры у кластеров щелочных и редкоземельных металлов [6, 7], которая во многом напоминает оболочечную электронную структуру атомов и ядер. Этот результат был получен при изучении зависимости свойств от числа атомов в кластере. Так для щелочных металлов оказалось, что кластеры с определенными магическими числами атомов (N = 8, 18, 20, 34, 40…) имеют наибольшие значения энергии связи. Этот факт и был положен в основу представлений об электронной структуре кластера, поскольку хорошо известно, что среди атомов и атомных ядер наиболее устойчивыми оказываются те системы, у которых определенные уровни энергии (оболочки) заполнены.

В основу теоретического подхода было положено свойство валентных электронов металла покидать свои атомы (делокализоваться) и образовывать зону проводимости. Оказалось, что именно эти обобществленные электроны ответственны за подобную энергетическую структуру кластера, а их поведение определяет большинство необычных свойств кластеров.

В настоящее время оболочечная модель электронной структуры кластеров считается общепринятой, получила подтверждение в теоретических и экспериментальных исследованиях металлических кластеров, содержащих от нескольких единиц до тысяч атомов [6–10].

Модель сферической оболочки предполагает разделение системы на две сферы: внутреннюю (остов) и внешнюю (оболочка). Остов включает ядро и все электроны, кроме валентных, а оболочка – валентные электроны. В основе модели лежит положение, о том, что валентные электроны металла делокализуются и образуют зону проводимости.

Известно, что энергетическое состояние электронов изолированного атома, поле которого в первом приближении можно считать центрально-симметричным, определяется набором квантовых чисел (в пренебрежении спином электрона): главным n, орбитальным ℓ и магнитным m. Электроны, находящиеся в состояниях с одинаковыми значениями n и ℓ, имеют одинаковые энергии и образуют оболочку (или подоболочку). Эти оболочки достаточно хорошо разделены пространственно и энергетически (рис. 6.18). При этом валентные электроны атомов щелочных металлов можно считать слабосвязанными по сравнению с электронами внутренних оболочек. Так, например, потенциалы ионизации внешней 3s– и следующей за ней внутренней 2p–оболочек атома Na равны соответственно 5.21 и 47.29 эВ. Поэтому можно считать, что валентные электроны достаточно хорошо отделены от глубоких электронов и могут быть рассмотрены от них отдельно как частицы, распространяющиеся в потенциальном (электрическом) поле, созданном ядрами и внутренними электронами. Таким образом, металлические кластеры обладают электронной шубой, которая экранирует их от внешних воздействий.

При сближении двух атомов электронная структура каждого из них преобразуется: дискретные уровни энергии сдвигаются, расщепляются, группируются. Часть электронов, находящихся на верхних уровнях, может обобществляться. Когда число атомов увеличивается, то увеличивается число обобществленных электронов, а в бесконечно большом твердом теле образуется зона проводимости.

В пределах зоны проводимости электроны могут обладать любой энергией и ведут себя подобно свободным частицам. В кластерах же, имеющих конечные и достаточно малые размеры, эти электроны находятся в ограниченном пространстве, определяемом областью расположения положительно заряженных ионов. Делокализованные электроны определяют свойства металлических кластеров как квантовых систем. Эти электроны создают потенциальную яму с достаточно сложным профилем (рис. 6.18), в которой образуется новая система дискретных уровней.

Энергетический спектр обобществленных электронов определяется размерами и формой кластера и взаимным расположением атомов в нем. Когда все состояния определен-

ного уровня энергии заполняются электронами (образуется замкнутая оболочка), кластер представляет собой наиболее компактную систему с наибольшей энергией связи. Наиболее устойчивыми конфигурациями кластеров в рамках этой модели являются структуры, содержащие 8, 20, 40, 58, 70 электронов, т.е. содержащие магические числа, которые были выявлены экспериментально.

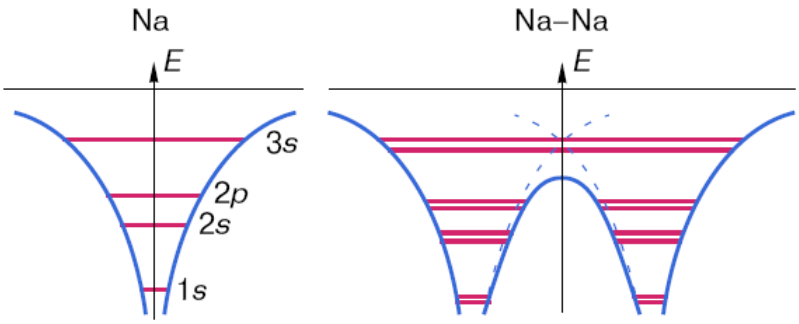


Рис. 6.18. Упрощенная схема энергетических уровней изолированного атома Na и кластера Na_2 [10]

Наглядное описание структуры кластера и возможность прогноза магических чисел – сильные стороны модели сферической оболочки кластера. Однако при малом числе атомов, образующих кластер, реальная симметрия отличается от сферической. Кроме того, результаты строгих квантово-химических расчетов для очень маленьких кластеров (с числом атомов N = 3–8) [6] показали, что электронная структура действительно зависит от геометрии ионного остова. Однако для больших N многоцентровая задача с точным учетом взаиморасположения ионов становится трудноразрешимой и для ее решения необходимо использовать приближенные методы теории многих тел, которые бы адекватно описывали основные свойства кластеров. Эти ограничения снимаются в усовершенствованных моделях кластеров, одной из которых является модель желе.

6.5. Модель желе

Результаты квантово-химических расчетов показали, что электронная структура кластеров с N = 3–8 действительно зависит от геометрии ионного остова (то есть системы ионов с заполненными внутренними электронными оболочками). Однако для больших Nмногоцентровая задача с точным учетом взаиморасположения ионов становится трудноразрешимой и для ее решения необходимо использовать приближенные методы теории многих тел, которые бы адекватно описывали основные свойства кластеров.

В большинстве современных теоретических подходов используется модель желе, суть которой состоит в следующих положениях [6–8].

1. Кластер, содержащий *N* атомов, рассматривается как две квазинезависимые подсистемы: систему валентных электронов и систему положительных ионов остова.

2. Обобществленные валентные электроны движутся в среднем поле, создаваемом всеми ионами кластера.

3. В первом приближении можно не учитывать сложную ионную структуру кора, заменив положительные ионы остова усредненным фоном нескомпенсированного заряда, считая его распределение n(r) однородным и сферически-симметричным (рис. 6.19).

4. В рамках обычной электростатики нетрудно сосчитать потенциал, создаваемый равномерно заряженным шаром радиуса *R* (рис.6.19) в зависимости от расстояния до центра шара r:

$$V(r) = Ne^2[3 - (r/R)^2/2R],\ r \le R,$$

$$V(r) = Ne^2/r,\ r > R,$$

где Ne – полный заряд шара (в случае одновалентных щелочных металлов число свободных электронов равно числу атомов в кластере N), радиус кластера R рассматривается как

параметр теории и меняется в зависимости от числа содержащихся в нем атомов N по закону $R = r_s N^{1/3}$, где r_s– среднее расстояние между атомами в объемном металле.

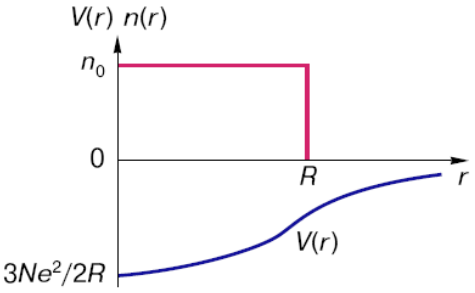


Рис. 6.19. Плотность распределения положительного заряда n(r) и создаваемый им потенциал V(r) для металлического кластера в рамках обычной модели желе [10]

В модели желе состояние обобществленных электронов характеризуется тремя квантовыми числами: n_r, l, m. Доказывается, что порядок следования уровней в металлических кластерах существенно иной, чем в атомах. Основное отличие потенциала, в котором движутся электроны в кластере, состоит в том, что диаметр «ядра» R (положительного кора) металлического кластера сравним с общим размером кластера. Кроме того, отсутствует сингулярность потенциала 1/r в начале координат, то есть обращение его в бесконечность при $r \to 0$. В силу этого более выгодными становятся уровни энергии электронов с большими орбитальными моментами l и порядок следования оболочек ближе к заполнению энергетических уровней в ядрах. При этом размеры электронного облака могут существенно превышать размеры ионного кора, что особенно заметно для металлических кластеров с небольшими N.

В рамках модели желе были проведены многочисленные расчеты электронной структуры металлических кластеров, в том числе и с учетом взаимодействия между валентными электронами [6–9] (рис. 6.20, 6.21). Они позволили объяснить факт наибольшей устойчивости кластеров щелочных металлов с магическими числами атомов, при которых энергия связи кластера возрастает. Эти магические числа, равные N= 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, …, соответствуют заполнению ядерных электронных оболочек [6–9]: $1s^2$, $1p^6$, $1d^{10}$, $2s^2$, $1f^{14}$, $2p^6$, $1g^{18}$, $2d^{10}$, $1h^{22}$, …, где числа 1, 2, … обозначают радиальное квантовое число n_r, буквы s, p, d, f, g, h, … соответствуют орбитальным числам l = 0, 1, 2, 3, 4, 5…, а числа над буквами показывают возможное число электронов в оболочке. При этом оказалось, что основные свойства металлических кластеров удовлетворительно описываются сферической моделью ионного остова, хотя форма многих из них и отличается от формы заряженного шара.

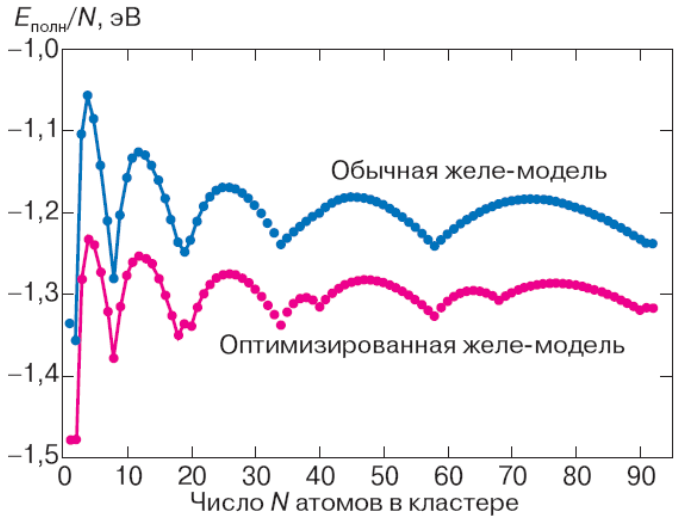


Рис. 6.20. Полная энергия кластера, приходящаяся на один атом $E_{полн}/N$ как функция размера кластера. Приведены результаты вычислений по обычной и оптимизированной моделям желе [10]

В усовершенствованных вариантах модели желе вводят сложное сглаженное распределение плотности положительного заряда и затем варьируют параметры этой функции для того, чтобы найти такую функцию, при которой достигается минимум полной энергии кластера. На рис. 6.20, 6.21 приведены результаты некоторых вычислений в рамках модели желе и экспериментальные данные для полной энергии и одноэлектронных потенциалов ионизации кластеров Na и K. В предельном случае рассматривается так называемая оптимизированная модель желе, в которой эта функция вообще не задается, а подбирается в соответствии с плотностью электронов при условии абсолютного минимума полной энергии. Такая модель, описывающая как бы идеальное желе положительно заряженного кора, дает нижние границы в определении энергетической структуры металлических кластеров. Она выявила исключительно важную роль обменного взаимодействия между обобществленными электронами в стабильности кластеров.

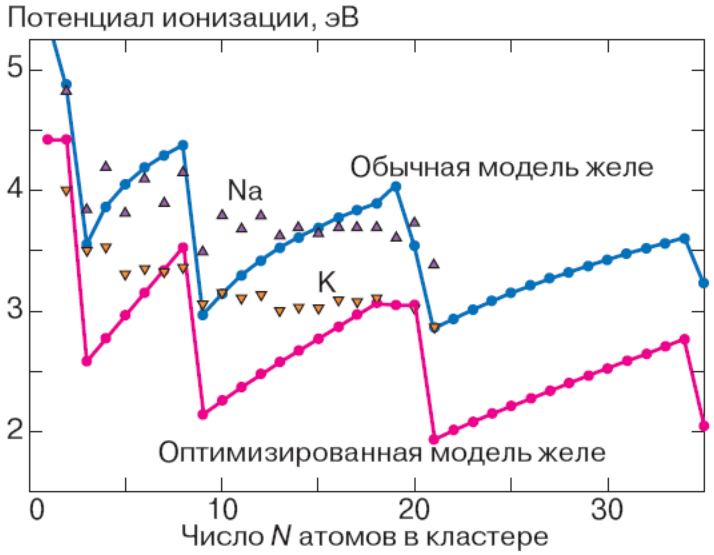


Рис. 6.21. Одноэлектронные потенциалы ионизации, рассчитанные в рамках обычной и оптимизированной желе–модели, и экспериментальные данные для натриевых и калиевых кластеров [10]

Эти обобществленные электроны определяют характер взаимодействия кластера с внешними полями. Так, при взаимодействии с электромагнитным полем обнаружены гигантские максимумы резонансов, определяемые возбуждением колебаний электронов, аналогичных колебаниям электронного газа в плазме и макроскопических металлических телах [6–8].

Известно, что если металлическую частицу поместить в статическое электрическое поле, то происходит смещение электронной плотности относительно положительных ионов, то есть она поляризуется. Причем наведенный дипольный момент частицы $\vec{p}$ пропорционален электрическому полю $\vec{E}$ (при относительно слабых напряженностях поля):

$$\vec{p} = \alpha \vec{E},$$

где коэффициент α – статическая поляризуемость. Она имеет размерность объема и для проводящей сферы радиуса R

$$\alpha = R^3.$$

Если поместить такую сферу в переменное электромагнитное поле частоты ω, то электронная плотность начнет колебаться относительно положительного заряда с частотой вынуждающей силы. При совпадении частоты внешнего поля и собственных коллективных колебаний системы получаем резкое усиление колебаний (резонансный отклик) и как следствие – усиление поглощения падающей энергии поля. Эти собственные колебания электронной системы носят название плазменных (их возбуждение иногда называют плазмоном), их частота Ω связана с плотностью электронов n и в рамках классической

физики для проводящей сферы определяется как $\Omega=(4\pi ne^2/3m)^{1/2}$, где e и m– заряд и масса электрона соответственно.

Оказалось, что в микроскопических металлических кластерах, поведение которых определяется квантово-механическими законами, появляются аналогичные коллективные моды колебаний и их возбуждение определяет спектр фотопоглощения кластеров. Плазменные колебания проявляются в виде гигантских резонансов – мощных максимумов в сечении фотопоглощения. Большинство экспериментальных измерений оптических характеристик металлических кластеров было проведено в диапазоне длин волн 452–635 нм [6, 7].

Оказалось, что в рамках одночастичных представлений (которые учитывают обычно только статическое взаимодействие между электронами) основной вклад в сечение фотопоглощения дает дискретный спектр, который представляет собой набор линий поглощения различной интенсивности. При этом никакого следа плазменных коллективных возбуждений эти расчеты не обнаруживают. Только учет корреляционного динамического взаимодействия между делокализованными электронами приводит к появлению нового возбуждения, которое вбирает в себя основную интенсивность спектра поглощения и проявляется в виде гигантского дипольного резонанса. Так, обычно его вклад составляет от 60 до 90% полного сечения фотопоглощения или, как говорят, полной суммы сил осцилляторов. Это доказывает, что мы имеем дело с коллективным возбуждением электронов и, хотя по своей физической природе оно аналогично плазменным колебаниям электронного газа в металлах, плазмон в микроскопических кластерах, однако, возбуждается при частотах, отличных от тех, которые предсказываются классической теорией. Более того, в кластерах он часто представляет собой набор различных мод колебаний, то есть имеет более сложную структуру, чем в макроскопических образцах (рис. 6.22).

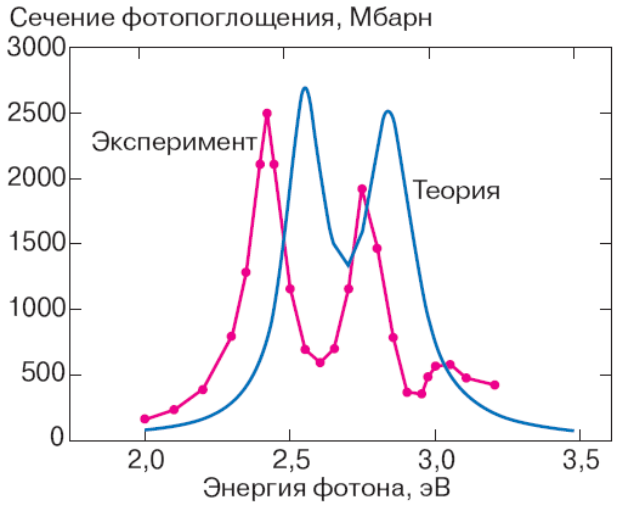


Рис. 6.22. Расщепленный гигантский резонанс (плазмон) в спектре фотопоглощения кластера Na_{20}. Сравнение сечений фотопоглощения (величина, характеризующая вероятность поглощения), полученных в эксперименте и теории [10]

Итак, появление в спектре фотопоглощения металлических кластеров коллективных резонансов, причем уже у кластеров, содержащих удивительно небольшое число атомов N=3–6 [6, 7], говорит о сильном динамическом (иногда называемом корреляционным) взаимодействии между делокализованными электронами.

В настоящее время помимо взаимодействия с электромагнитным полем интенсивно исследуется многие другие процессы, такие, как распад кластеров под действием внешних возмущений, упругое и неупругое рассеяние электронов и других частиц, процессы фотоэмиссии и тормозного излучения, перезарядки и ионизации и др.

6.6. Химическая связь в кластерных комплексах переходных элементов и их свойства

Химическая связь в кластерных комплексах переходных металлов наиболее просто описывается в рамках теории канонических делокализованных молекулярных орбиталей, развитой в трудах Д.В. Корольков [14, 15]. Эти работы положены в основу данного раздела.

6.6.1. Химическая связь в кластерных комплексах переходных элементов в приближении метода молекулярных орбиталей

В M_n-группе каждого кластера M_nL_m строго определенное (характеристичное) число валентных электронов делокализовано по валентным n-центровым молекулярным орбиталям (МО) связей М–М. Эти МО образуются в основном при взаимодействии валентных (n– 1)d–орбиталей атомов М, без значительного участия ns– и np–орбиталей (рис. 6.23).

Электроны связей М–М делокализованы по связывающим валентным молекулярным орбиталям, число и характер которых предопределены числом атомов М в M_n-группе, ее геометрией, числом и типом координированных лигандов, симметрией кластера M_nL_m. Эти связывающие МО (М–М) являются самыми верхними по энергии занятыми молекулярными орбиталями в единой электронной структуре кластера M_nL_m (рис.6.23). Соответственные разрыхляющие МО (М–М*) в большинстве случаев вакантны и являются самыми нижними по энергии свободными МО. Вклад орбиталей лигандов в МО М–М невелик, и связи М–М в n–центровой группировке M_n существенно обособлены от связей М–L в единой электронной структуре кластера M_nL_m.

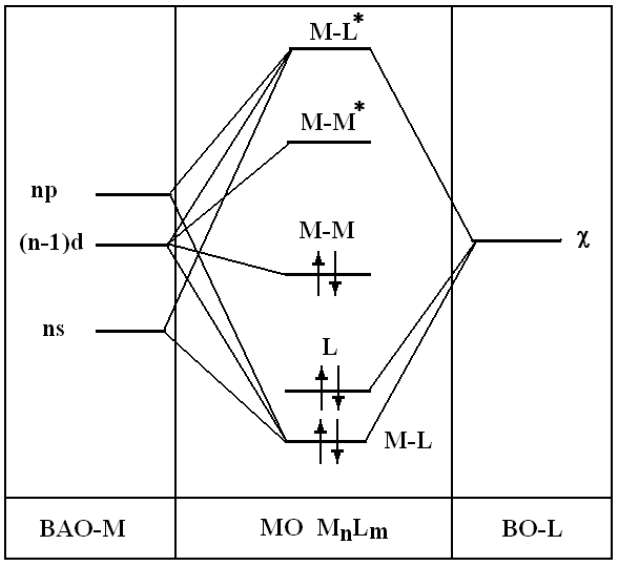


Рис. 6.23. Схематическая диаграмма валентных молекулярных орбиталей типичного кластера M_nL_m d-элемента; ВАО–М и ВО–L – валентные атомные орбитали металла М и лиганда L [15]

Обособленность распределения зарядовой плотности валентных электронов по n-центровым МО М–М заметна в электронной структуре высоковалентных кластеров с донорными лигандами, генерирующими слабое поле, и несколько ослаблена в электронной структуре низковалентных кластеров с π–акцепторными лигандами, генерирующими сильное поле. Именно поэтому валентные рентгенофотоэлектронные спектры многих кластерных комплексов состоят из сравнительно узких полос, сгруппированных по типам молекулярных взаимодействий М–М, М–L, АО–L и других [15]. В отношении пространственных характеристик валентной электронной плотности в кластерах важно то, что МО

взаимодействий M–M (как заселенные связывающие, так и вакантные разрыхляющие) являются в основном d–электронными и потому обладают многообразной симметрией пространственного распределения зарядовой плотности.

Связи M–M в кластерах не похожи на обычные металлические связи по способу распределения зарядовой плотности валентных электронов атомов M. Эти связи хотя и характеризуются высокой степенью делокализации, но в то же время – они жестко ограничены числом атомов M в M_n–группе. Поэтому можно считать, что связи M–M близки по своей природе к ковалентным и отличаются от металлических связей с их кооперативным характером [14, 15].

6.6.2. Электронно-возбужденные состояния кластеров

Кластерные комплексы переходных элементов способны поглощать свет в видимой и ультрафиолетовой частях спектра благодаря электронным переходам с занятых МО, соответствующих связям M-M, на свободные (обычно – разрыхляющие) МО [14]. Переход кластера в электронно-возбужденное состояние (ЭВС) обусловливает процессы люминисценции (электронные переходы из ЭВС), фоторедокс-процессы без значительного изменения структуры кластера, т.е. его фотоионизация (электронный перенос с участием ЭВС), фотостимулированные процессы значительного изменения структуры кластера (включая изомеризацию, разрыв связей M–M, отщепление лигандов и др.). Гомолитический разрыв связей M–M при фотовозбуждении – свойство карбонильных кластеров переходных элементов. Чаще всего такие процессы протекают одновременно на одном кластере. Время жизни ЭВС достаточно большое (например, 200 мкс для $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ [16]).

При фотовозбуждении можно целенаправленно изменять структуру кластера и регулировать механизм реакций, в которые он вступает. При этом характер процессов существенно зависит от того, какое поле – сильное или слабое – создают лиганды. В случае сильного поля протекают фотостимулированные прпоцессы как в ядре кластера, так и в его лигандной короне. Эти процессы сопровождаются разрывом связей M–M и/или M–L. В случае слабого поля кластер сохраняет свою структуру, при этом фотохимическое возбуждение обусловливает люминисценцию.

6.6.3. Реакционная способность кластеров

Металлические кластеры, как и соответствующие металлы, проявляют свойства **восстановителей.** В атмосфере кислорода и галогенов кластеры окисляются с образованием кластерных оксидов и галогенидов по реакциям:

$$Na_{4n} + nO_2 = (Na_2O)_{2n},$$

$$Na_{2n} + nCl_2 = (NaCl)_{2n}.$$

Кластеры металлов, как и соответствующие металлы, растворяются в кислотах, реакции протекают не только очень быстро, но и с образованием более широкого набора составов продуктов реакции, по различным кинетическим законам.

Возможно взаимодействие кластеров с малыми молекулами. На рис. 6.8 приведены примеры кластерных соединений, получаемых по реакциям:

$$Os_3 + 12\ CO = Os_3(CO)_{12} \qquad (а),$$

$$Ir_4 + 12\ CO = Ir_4(CO)_{12} (б),$$

$$Os_6 + 18\ CO + 2e = [Os_6(CO)_{18}]^{2-} (в)$$

Реакции кластерных комплексов в химических реакциях можно разделить на две группы:

1) реакции кластеров в основных состояниях;

2) реакции кластеров в электронно-возбужденных состояниях.

К первой группе реакций относятся реакции замещения лигандов, реакции замещения атомов металла при сохранении нуклеарности кластера, конформационные превращения с изменением лигандной короны и одновременным сохранением M_n-группы, реакции реорганизации M_n-группы, реакции протонирования лигандов, окислительно-восстановительные реакции без изменения структуры кластера, реакции с изменением структуры кластера вплоть до полного его разрушения на моноядерные комплексы, каталитические реакции, природа которых существенно зависит от того, какие лиганды координированы с M_n-группой.

Остановимся на фотодиссоциации кластеров. Поскольку энергия связи атомов в кластерных ионах относительно невелика, поглощение сравнительно небольшого кванта энергии заметно интенсифицирует процессы в кластерах и кластерных ионах. Основным механизмом такого разрушения является, по-видимому, статистический механизм, согласно которому поглощенная энергия статистическим образом распределяется по всем степеням свободы кластерного иона, и вероятность разрыва той или иной связи определяется величиной энергии этой связи. Тем самым оказывается, что соотношение между различными каналами фотодиссоциации кластерного иона является отражением соотношения между энергиями связи между различными фрагментами этого иона. Приведем в качестве примера в табл. 6.1 распределение вероятностей появления различных фрагментов фотодиссоциации кластеров серебра Ag_n, образующихся при облучении аргоновым лазером ($\lambda = 488$ нм), n' – число атомов в большем фрагменте [11].

Поглощение сравнительно небольшого кванта энергии заметно интенсифицирует процессы диссоциации в кластерах и кластерных ионах. Оказывается, что соотношение между различными путями фотодиссоциации кластерного иона является отражением соотношения между энергиями связи различных фрагментов этого иона. При фотодиссоциации кластеров Ag_n^+ наиболее вероятно отщепление одного – трех атомов серебра:

$$Ag_n^+ + h\nu \rightarrow Ag_{n-1}^+ + Ag,$$
$$Ag_n^+ + h\nu \rightarrow Ag_{n-2}^+ + 2Ag,$$
$$Ag_n^+ + h\nu \rightarrow Ag_{n-3}^+ + 3Ag.$$

Одной из важных характеристик кластеров является их способность сорбировать химически активные частицы (атомы, молекулы). Указанная характеристика весьма чувствительна как к размеру кластера, так и к его природе.

Взаимодействие кластерных ионов $A1_n^+$ с молекулярным кислородом может приводить не только к хемосорбции молекул поверхностью кластера, но при достаточно высокой энергии столкновения – к химической реакции, сопровождающейся частичным разрушением кластерного иона [11]. Согласно [11], энергия соударения ионов $A1_n^+$ ($5<n<26$) с молекулами O_2 составляла либо 1.2, либо 4.2 эВ, основной канал такой реакции связан с образованием ионов $A1_{n-4}^+$ и двух молекул Al_2O. Анализ экспериментальных результатов, выполненный на основе статистической теории химических реакций, указывает на статистический механизм данной реакции.

Вторая группа реакций изучена пока меньше и охватывает редокс-процессы. К реакциям кластеров в электронно–возбужденных состояниях ЭВС должны относиться реакции замещения лигандов и/или металлов, разрыв связей M–M в M_n– группе, фотостимулированные реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, каталитические реакции и другие.

Взаимодействие между металлическими кластерами сопровождается заметным изменением начальной формы и электронной структуры кластеров. Как правило, стабильные кластеры взаимодействуют только с сообщением им некоторой энергии активации, а нестабильные кластеры взаимодействуют безбарьерно [52, 53].

Этими типами не исчерпываются реакции кластерных комплексов переходных металлов в основных и электронно-возбужденных состояниях.

6.6.4. Взаимодействие кластеров с малыми молекулами

Кластеры обладают способностью активировать координирующиеся на них молекулы. Активация молекул есть перестройка электронно–ядерной структуры молекул, повышающая их реакционную способность. Суммарная энергия связей в активированной молекуле существенно меньше, чем в той же молекуле в свободном основном состоянии. Межъядерные расстояния в активированной молекуле увеличены. Активация есть снижение энергетического барьера реакции, вызванное определенным воздействием на молекулы, участвующие в элементарном акте реакции. Способы активации молекул весьма различны, но всегда оказывают такое влияние на электронно–ядерную структуру молекулы, в результате которого молекула перестраивается энергетически наиболее выгодным образом для дальнейшего превращения. Активация молекулы при ее координировании кластерными комплексами значительно больше, чем соответствующими (тот же переходный металл в том же состоянии окисления, те же лиганды) моноядерными комплексами. **Это так называемый кластерный эффект** [15].

Активация молекулы S при ее координировании кластером происходит, как правило, при переносе электронной плотности с занятых (часто связывающих) молекулярных орбиталей кластера (точнее, его M_n – группы) на незаселенные разрыхляющие орбитали молекулы S. Установлено, что активация мало зависит от индивидуальности переходного металла, атомы которого образуют кластер, усиливается (ослабевает) при включении в кластер $M_{л}L_{т}$ лигандов с меньшими (большими), чем у координированной молекулы S, π-акцепторными свойствами.

Наибольшее влияние на активацию оказывают способы координации молекулы S на $M_{л}$ – группе. Так, одна из самых эффективных активаций наблюдается при координации молекулы CO «плашмя» на треугольной Nb_3–группе в составе трехъядерного кластера $Nb_3(\pi–C_5H_5)_3(CO)_7$, где молекула CO координирована таким образом, что атом C находится над центром треугольной Nb_3–группы, а область связи C–O – над серединой одного из ребер Nb–Nb (рис. 6.24).

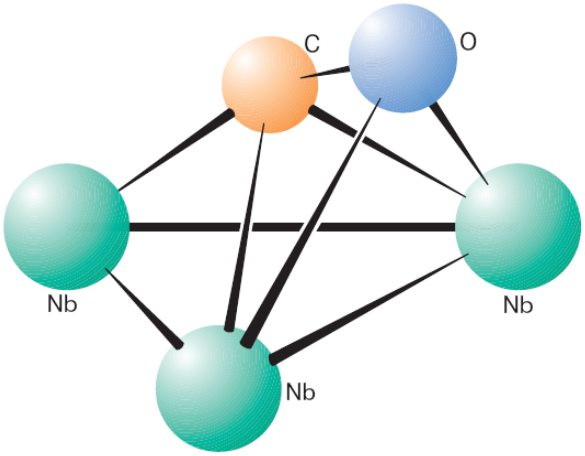


Рис. 6.24. Структура центрального фрагмента кластера $Nb_3(\pi–C_5H_5)_3(CO)_7$ с μ_3 – CO–группой [15]

Экспериментальные данные показывают [15], что здесь происходит сильнейшая активация молекулы CO, поскольку частота валентных колебаний C–O уменьшается (по сравнению со стандартным значением 2170 $см^{-1}$) до аномально малого значения 1330 $см^{-1}$, силовая постоянная связи C–O падает почти втрое – от 19 до 7 мдин/A.

Характер и степень активации молекулы, координированной на кластерном комплексе, можно регулировать в широких пределах, целенаправленно изменяя природу переходного металла, число и валентность его атомов в кластере, а также тип связанных с ними лигандов. В принципе возможно предопределять направление последующего химического превращения координированной молекулы и скорость ее взаимодействия с заданным реагентом.

Еще большей способностью активировать координирующиеся молекулы и тем самым катализировать соответствующие реакции обладают кластеры в электронно-возбужденном состоянии (ЭВС).

Таблица 6.1

Распределение относительных вероятностей появления фрагментов фотодиссоциации кластеров Ag_n^+

n'	Размер исходного иона n														
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	100	43.3	20.9	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2		56.7	38.8	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3			40.3	89.8	91.3	38.9	21.7	3.7	6.3	5,6	5.7	0	0	0	0
4				8.3	4.3	2.0	1.1	0	3.1	0.6	0	0	0	0	0
5					4.3	55.7	30.0	9.8	13.8	10.4	10.1	0	0	0	0
6						3.4	3.7	0	0	0.7	0.4	0	0	0	0
7							43.4	52.8	35.2	25.0	20.6	0	0	0	0
8								25	2.6	14.9	16.6	1.3	0	0	0
9									28.9	42.8	46.6	30.3	12.8	0	0
10										0	0	0	0	0	0
11												55.3	19.1	11.6	0
12												13.2	8.5	10.9	0
13													59.6	57.4	37.8
14														20.2	22.2
15															40

Кластер в электронно–возбужденном состоянии обладает усиленными электронодонорными (за счет появления электронов на молекулярных орбиталях с повышенными энергиями) и электроноакцепторными (за счет появления вакансий на молекулярных орбиталях с пониженными энергиями) свойствами. Все это способствует усилению соответственных электронных переносов в комплексе, необходимых для дестабилизации молекулы, координированной с M_n– группой кластера.

Многообразие размерно-зависимых свойств кластеров [16–23] рассмотрено ранее (глава 3).

6.6.5. Прохождение тока через малые частицы и химические процессы на них

В работе [19] отмечены особенности поведения малых частиц при прохождении через них электрического тока. Рассмотрим систему, состоящую из двух электродов, между которыми имеется изолирующая прослойка, внутри которой находятся малые металлические частицы. Такая система, состоит из двух алюминиевых пленок, разделенных пленкой Al_2O_3. Внутри пленки находились малые частицы олова, причем, к одному из электродов они гораздо ближе, чем к другому. Туннельный переход при высоких температурах имеет обычное омическое сопротивление. Однако при низких температурах (но при температурах, при которых олово еще не стало сверхпроводящим) проводимость $\sigma = dV/dI$ обнаруживает резкий пик при $V \to 0$, т.е. при малых разностях потенциалов прохождение тока через систему резко затрудняется.

Качественно причина этого явления состоит в том, что переход электрона с одного электрода на другой происходит в два этапа: сначала с электрода на частицу, и затем с частицы на другой электрод. Но при переходе электрона на частицу его энергия возрастает на $e^2/2\varepsilon_0 R$. Это обстоятельство и препятствует переходу электрона на частицу: чтобы при $T \to 0$ он был возможен, надо, чтобы разность потенциалов между частицей и электродом превосходила $e^2/2\varepsilon_0 R$.

Другой пример. Если малые частицы играют роль электродов электрохимической ячейки, через которую идет ток, то плотность тока должна зависеть от размеров частиц. Действительно, ток в электрохимической ячейке описывается уравнением Тафеля

$$\Delta\varphi = a(I_0) + b\ln I,$$

где $\Delta\varphi$ – сдвиг потенциала от равновесного значения, I_0 – ток обмена атомами между частицей и электролитом, $I_0 \sim \exp[-(\mu_c - \mu_a)/T]$, где μ_c и μ_a – электрохимические потенциалы комплекса поверхность + атом и того же атома в адсорбционном состоянии. От размера частицы зависит, по крайней мере, μ_a. Химический потенциал линеен по энергии связи Q: $\mu_a = Q + T\ln\sigma$. Здесь σ – степень покрытия поверхности. Если адсорбция атомов металла из электролита на электроде происходит путем перехода электрона с атомного уровня E_A на уровень Ферми μ, то энергия связи Q адсорбированного атома с частицей равна $E_A - \mu + E_i$, где E_i – энергия взаимодействия адсорбированного атома с частицей. В этом случае размерная зависимость μ_a противоположна по знаку зависимости μ и имеет тот же порядок величины.

При приведенных выше оценках размерного сдвига μ это означает сдвиг μ_aу частицы с R ~ 50Å по сравнению с массивным образцом на величину ~ 0.1–0.3 эВ. Такой сдвиг может привести к изменению тока обмена при 300 К на 4 порядка. В зависимости от знака $\partial\mu_a/\partial R$ плотность тока может, как возрастать, так и убывать с ростом R.

Та же самая оценка остается в силе для скорости десорбции, которая пропорциональна exp (– Q/T). Это – простейшая модель, свидетельствующая о зависимости химической кинетики от размеров частиц, на поверхности которых происходит химическая реакция. В частности, отсюда можно заключить, что и скорости каталитических реакций должны зависеть от размеров частиц. Ясно также, что в зависимости от знака размерного сдвига μскорость реакций на малых частицах может быть и выше, и ниже, чем на массивных образцах.

6.7. Кластерные материалы

Кластерные материалы привлекают внимание ученых и инженеров-практиков, прежде всего, необычностью своей кристаллической структуры и уникальными свойствами [3, 4, 26–29].

Интенсивные исследования низкоразмерных кристаллов были стимулированы идеями Литтла и Гинзбурга [30] о принципиальной возможности реализации высокотемпературной сверхпроводимости экситонного типа в одномерных и двумерных (слоистых) наносистемах.

Весьма интересными кластерными материалами с рядом необычных свойств являются халькогениды и халькогенгалогениды металлов начала переходных рядов [4]. Эти системы чрезвычайно склонны к образованию структур, в которых реализуются протяженные взаимодействия металл–металл. Материалы с такими структурами стали не только прекрасными моделями для теоретического рассмотрения природы связей металл–металл и специфических фазовых превращений, они оказались перспективными кандидатами для практического использования обнаруженных в них эффектов. В соответствии с принятой в химии молекулярных кластерных соединений классификацией, кластерные материалы делят на имеющие цепи, циклы или полиэдры из атомов металлов [26, 27].

Низкоразмерные халькогениды, галогениды и халькогениды переходных металлов. Среди большого многообразия неорганических соединений со связями металл–металл особое место занимают вещества с координационно-неравными структурами, в которых имеются протяженные металлические цепи (слои), плотно обрамленные лигандами, координированными к атомам металла. Металлоцепи слабо взаимодействуют с подобными соседними фрагментами структуры; это приводит к образованию кристаллической решетки низкоразмерного характера, непосредственно отражает сильную анизотропию в химических связей: внутри отдельных цепочек или слоев имеется сильное взаимодействие за счет образования металлических связей, а обрамленные лигандами цепочки или слои связаны друг с другом лишь слабыми ван-дер-ваальсовыми силами.

Соединения цепочечного типа относят к квазиодномерным системам, а слоистого типа – к квазидвумерным (строго говоря, чисто одно или двумерных систем среди реальных материалов нет, так как в кристаллической решетке всегда имеется трехмерное взаимодействие).

6.7.1. Соединения с линейными металлоцепочками

Цепочечную структуру, в принципе, можно реализовать несколькими методами, наиболее важные примеры приведены на рис. 6.25 – 6.26. Представленные цепочечные структуры грубо можно разделить на три типа в зависимости от способа связывания атомов металла в цепочке друг с другом [26, 27].

В структурах I типа атомы металла связаны друг с другом через внедренный между ними мостиковый лиганд. Хотя в таких структурах возможны различные вариации в координации атомов металла, общей чертой этих цепочек является отсутствие прямых контактов M–M. Цепочечные соединения с внедренными мостиковыми лигандами, как правило, не демонстрируют существенно коллективного электронного поведения.

Структурный тип II характеризуется наличием экваториальных связывающих мостиковых лигандов, не внедренных непосредственно в пространство M–M. Число таких мостиков может быть различным, увеличение их числа, в общем, способствует стягивающему эффекту соседних атомов металла и благоприятствует образованию прямых контактов металл-металл в цепочке. Именно к этому типу и относятся халькогениды и халькоген-галогениды ранних переходных металлов

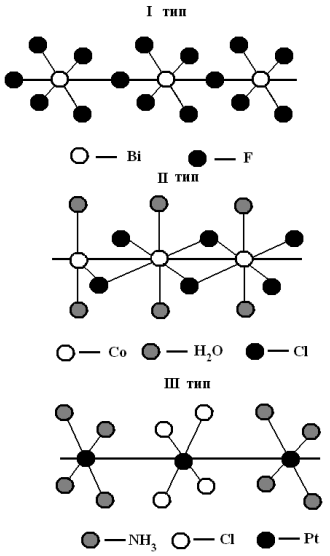


Рис. 6.25. Примеры цепочечных структур основных типов:
I-тип – BiF_5, II-тип – $CoCl_2 \bullet H_2O$,
III-тип $Pt(NH_3)[PtCl_4]$ [26, 27]

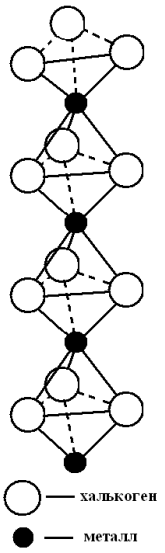


Рис. 6.26. Тригонально-призматическая цепочка в структурах халькогенидов и халькогалогенидов переходных металлов [26, 27]

Структуры III типа, приводящие к прямому взаимодействию **M–M** в цепочке совсем без участия мостиковых лигандов, представлены в основном плоско-квадратными комплексами платины и некоторых других переходных металлов [4, 26, 27].

Приведем примеры кластерных структур со связями M–M. Сначала кратко рассмотрим структурный тип III [26, 27].

Структуры с линейными металлоцепочками могут иметь различную координацию.

Линейные металлоцепочки с тригонально-призматической координацией атомов металла. К числу соединений, в которых образуются линейные металлические цепочки с тригонально-призматической координацией атомов металла относятся трихалькогениды металлов начала переходных рядов MX_3 (M=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta; X=S, Se, Te), пента-

теллуриды циркония и гафния MTe_5 (M=Zr, Hf) и некоторые тройные фазы типа $Mn_{1+x}Nb_{3-x}Se_{10}$ (M=Fe, Cr, V, Ta).

Главной кристаллохимической особенностью всех этих материалов является наличие в их структуре бесконечно протяженных в выделенном направлении искаженных тригональных призм, образованных сочленением через общие треугольные основания элементарных призм $[MX_6]$ с атомом металла вблизи центра каждой такой призмы (рис. 6.26). В результате такой координации расстояния M-M вдоль цепочек значительно меньше, чем расстояния M-Mв направлении, перпендикулярном к цепям, что приводит к высокой анизотропии соединений одномерного характера.

Атомы халькогена не являются структурно эквивалентными и поэтому имеют разные длины связей X-X. Различие длин связей в группе (X_2) определяют различие между цепочками. Наличие дихалькогенидных группировок очень важно для электрофизических свойств соединений: они играют роль своеобразных электронных резервуаров, регулируя электронную плотность на металлоцепях, и тем самым определяют транспортные свойства материалов.

Подобные тригонально-призматические структурные фрагменты содержатся и в пентателлуридах $ZrTe_5$ и $HfTe_5$. Отличие структуры MTe_6 от рассмотренных выше трихалькогенндов в том**,** что в MTe_5 бесконечные тригональные призмы связаны друг с другом через зигзагообразные цепочки Te–Te, тогда как в MX_3 связывание в слои происходит через атомы X, принадлежащие соседним призмам. Такие же тригонально-призматические цепи обнаружены и в других веществах.

Линейные металлоцепочки с тетрагонально-антипризматической координацией атомов металла обнаружены в бинарных фазах VS_4, $NbTe_4$, $TaTe_4$ и в серии тройных халькоген-галогенидов с общей формулой $(MX_4)_nY$ (M = Nb, Ta;
X = S, Se; Y = Br, I; n=2; 3; 3.33; 4) [26, 27].

Линейные металлоцепочки с тетраэдрической и октаэдрической координацией атомов металла [26, 27]. Металлоцепочки с тетраэдрической координацией реализуются в тройных сульфидах железа Fe^{III} со щелочными металлами типа $MFeS_2$ (M = Na, K, Rb, Cs). Линейные цепи с расстояниями Fe – Fe≈ 0.271 нм образованы тетраэдрами $[FeS_4]$, сочлененными друг с другом двумя противоположными ребрами. Цепи удерживаются в структуре $MFeS_2$ катионамиM. Катионы локализованы в каналах, образованных одномерными тетраэдрическими цепочками. Известны тройные сульфиды подобного типа со щелочно-земельными металлами.

В тройных халькогенидах типа $BaVS_3$ (структурный тип $CsNiC1_3$) с d^1–конфигурацией V^{4+} линейные металлоцепочки имеют октаэдрическую координацию. Одномерные цепи образованы сочленением октаэдров VS_6 через общие грани. Короткие внутрицепочечные расстояния V – V (0.2805 нм) и достаточно длинные межцепочечные расстояния V – V (>0.67 нм) обеспечивают квазиодномерный характер структуры.

Линейные металлоцепочки с октаэдрической координацией подобной $BaVS_3$ содержатся в ряде тригалогенидов переходных металлов, например в ZrY_3 (Y=CI, Br, I), $MoBr_3$, MoI_3. В линейных металлоцепочках тригало-генидов циркония расстояния M – M практически равны, в то время как в $MoBr_3$, наблюдается чередование коротких (0.292 нм) и длинных (0.314 нм) связей молибден – молибден.

6.7.2. Соединения с зигзагообразными металлоцепочками

Большой интерес (с точки зрения образования протяженных металлических цепочек) представляет группа соединений, имеющих искаженную слоистую структуру типа $CdCI_2$ [26, 27]. К ним относятся некоторые галогениды и халькогениды переходных металлов: ZrI_2, $NbTe_2$, $TaTe_2$, β–$MoTe_2$, WTe_a, ReX_2 (X = S, Se), MMo_2S_4 (M = Co, Mn, Fe). Во всех этих соединениях атомы металлов имеют искаженную октаэдрическую координацию; при этом атомы металлов, находящиеся в соседних координационных полиэдрах (октаэдрах), несколько смещены от центров полиэдров навстречу друг другу, в результате чего обра-

зуются бесконечные зигзагообразные металлоцепочки, простирающиеся через всю кристаллическую решетку, с довольно короткими расстояниями M – M. В свою очередь, и в слоях, состоящих из атомов халькогена (или галогена), происходят соответствующие искажения, что приводит к деформации («гофрированию») этих слоев. Такие зигзагообразные металлоцепочки бывают нескольких типов. Наиболее простая симметричная цепочка реализуется в структурах α–ZrI_2, β–ZrI_2, β–$MoTe_2$, WTe_2.

Зигзагообразные цепочки, простирающиеся вдоль выделенного кристаллографического направления (ось b), имеются в халькогенидах ниобия состава Nb_3X_4 (X=S, Se, Te) (рис. 6.27).

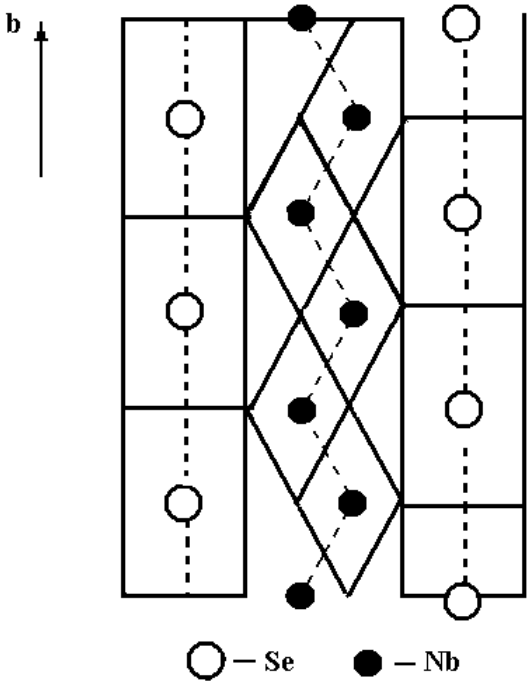


Рис. 6.27. Зигзагообразные цепи в соединении Nb_3Se_4 [26, 27]

Расстояния Nb – Nb в таких цепочках равны 0.2881, 0.2885 и 0.2973 нм, соответственно, для Nb_3S_4, Nb_3Se_4 и $NbTe_4$. В структуре Nb_3X_4 имеются три кристаллографически разные цепочки, лежащие в плоскостях, не параллельных друг другу. Другая важная кристаллохимическая особенность этих фаз состоит в том, что каждая цепочка способна к взаимодействию с другими соседними металлоцепочками: расстояния между ближайшими атомами ниобия в соседних цепочках равны соответственно 0.337, 0.357 и 0.385 нм сульфиде, селениде и теллуриде ниобия. Это позволяет говорить об образовании в плоскости, перпендикулярной оси b,треугольных кластеров со слабыми металл – металл взаимодействиями.

6.7.3. Кластерные халькогениды и халькогалогениды с металлоцепочками

Склонность металлов начала переходных рядов к кластерообразованию наиболее ярко проявляется в низших халькогенидах, т. е в соединениях, богатых металлом, галогенндах и халькогенгалогенидах, где атомы металла находятся в низких степенях окисления.

Среди кластерных материалов с металлическими цепочками исключительный интерес представляют соединения молибдена с гексаядерными металлополиэдрами – низшие бинарные халькогениды Mo_6X_8, халькогенгалогениды $Mo_6X_{8-x}Y_x$ и тройные халькогениды $M_xMo_6X_8$ (X = S, Se, Te; Y = Br, I).

Тройные молибденовые халькогениды $M_xMo_6X_8$ (X=S, Se, Te) известны как фазы Шевреля. Эти вещества интересны прежде всего тем, что являются сверхпровдниками с высокой температурой превращения и экстремально большими критическими полями (так, например, для $PbMo_6S_8$ – T_c =15K и H ≈ 60T). Кроме того, в случае, когда M – редко-

земельный элемент фазы Шевреля проявляют необычные физические свойства, в частности, сосуществование магнетизма и сверхпроводимости. В структурном отношении эти вещества характеризуются существованием кластеров Mo_6X_8 (рис. 6.28, 6.29), в которых октаэдр из атомов молибдена вписан в куб X_8, так что каждый атом халькогена лежит над гранью октаэдра. Металлополиэдры Mo_6 взаимодействуют друг с другом (межкластерные расстояния Mo–Mo для большого числа фаз составляют 0.310–0.360 нм), образуя сеть пересекающихся линейных цепочек $–Mo_6—Mo_6–$, простирающихся в трех приблизительно перпендикулярных направлениях (вдоль ромбоэдрических осей). В каналы, образованные такими цепочками, можно поместить атомы других металлов. Таким образом получают серию соединений с самыми разнообразными свойствами.

Были открыты многообразные составы различной стехиометрии, кристаллизующиеся в структурном типе фаз Шевреля. Все многообразие возможных составов фаз Шевреля теоретически выводится из структурной формулы упорядоченных дефектных шпинелей.

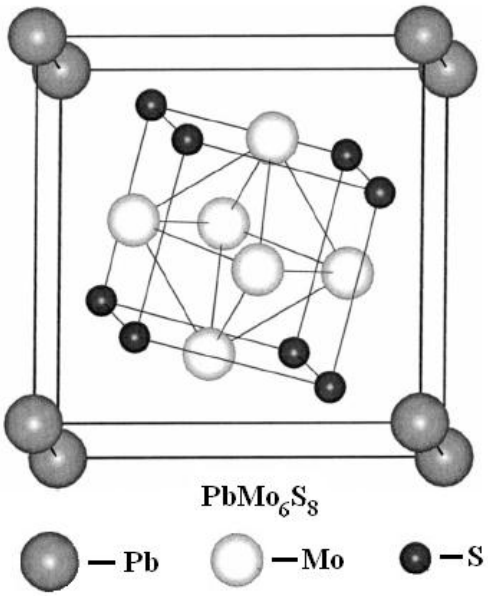


Рис. 6.28. Структура фазы Шевреля. Металлическая молекула B_6 окружена восемью лигандами

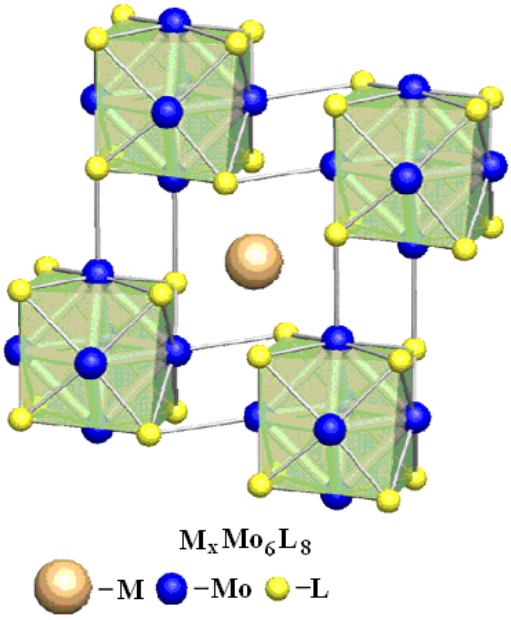


Рис. 6.29. Структура фаз Шевреля $M_xMo_6L_8$

Теоретически установлено, что при упорядочении катионов типа 1:1 в тетраэдрических узлах шпинели AB_2X_4 образуются кластеры из металлических атомов и анионов (рис. 6.30) [31]. При этом происходит следующее расслаивание правильных систем точек (ПСТ), занимаемых атомами в структуре кубической шпинели (пространственная группа Fd3m): 8(a) в Fd3m→ 4(a) + 4(a) в $F\bar{4}3m$; 16(d) в Fd3m→ 16(e) в $F\bar{4}3m$; 32(e) в Fd3m→ 16(e) + 16(e) в $F\bar{4}3m$. Общая структурная формула упорядоченной шпинели может быть представлена следующим образом $A`^{4(a)}A^{4(a)}B^{16(e)}{}_4X_4{}^{16(e)}X`_4{}^{16(e)}$.

В таблице 6.2 в качестве примера приведены составы и распределения атомов по ПСТ некоторых фаз Шевреля как частный случай упорядоченных дефектных шпинелей. Дефекты в таблице обозначены символом **к**. Весьма существенно, что структура фаз Шевреля «наследует» из структуры упорядоченной шпинели четыре типа кластеров, которые ранее были установлены в результате теоретического исследования структурного механизма образования упорядоченной шпинели с $F\bar{4}3m$ – симметрией.

Образование упорядоченной фазы сопровождается расслоением правильных систем точек (ПСТ) 8(a) и 32(e), а также смещениями октаэдрических катионов и анионов. Расчетом установлено, что тетраэдрические катионы в упорядоченной фазе занимают нонвариантные ПСТ 4(a) и 4(c) (симметрия позиции 43m). Октаэдрические катионы смещаются на равные расстояния вдоль четырех осей третьего порядка и в упорядоченной структуре за-

нимают моновариантные позиции 16(e) с симметрией 3m (рис. 6.31a). Величина свободного параметра x_1 приближенно равна ≈ 0.625.

Таблица 6.2

Распределение атомов в структурах фаз Шевреля по ПСТ упорядоченной шпинели

Примеры фаз Шевреля	Распределение атомов по ПСТ				
	$A`^{4(a)}$	$A^{4(a)}$	$B^{16(e)}{}_4$	$X_4{}^{16(e)}$	$X`_4{}^{16(e)}$
$Re_4S_4Te_4$	**к**	**к**	Re_4	S_4	Te_4
$Ga_{1,33}Cr_4S_8$	$Ga_{1,33}$ + **к**		Cr_4	S_4	S_4
$GaMo_4O_8$	**к**	Ga	Mo_4	O_4	O_4
$Re_4As_6S_3$	**к**	As	Re_4	As_4	AsS_3

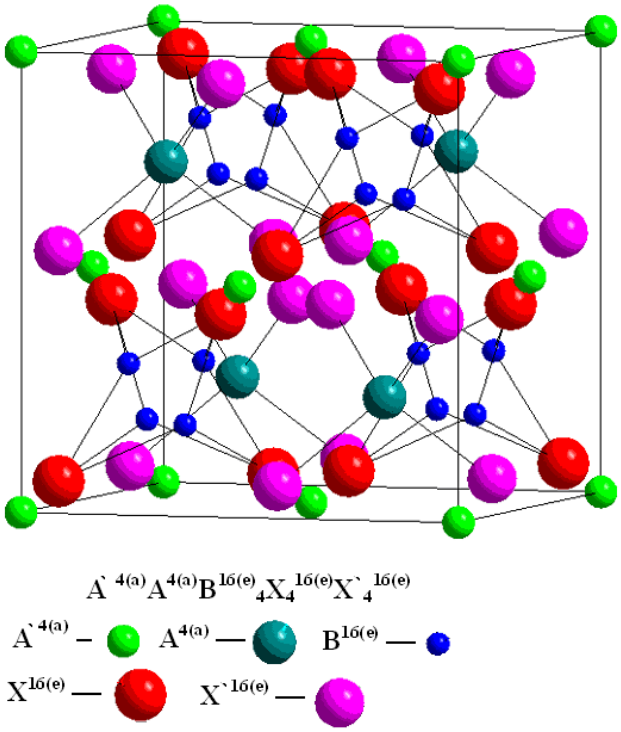


Рис. 6.30. Структура упорядоченной шпинели (пространственная группа шпинели $F4^-3m$, тип порядка: 1:1 в тетраэдрической подрешетке 8(a) и 1:1 в анионной подрешетке 32(e) [31, 36]

Две соседние группы октаэдрических катионов и анионов образуют расширенный и сжатый тетраэдроны (рис. 6.32b,c,d,e, рис. 6.33). Сжатый тетраэдрон B–катионов, по–видимому, можно рассматривать как металлический кластер (рис. 6.31b). Сжатые тетраэдроны B–катионов имеют линейные размеры $(\sqrt{2}/4)a$ и расположены в структуре шпинели на расстояниях порядка $(\sqrt{6}/4)a$, где a – параметр кубической элементарной ячейки, т.е. достаточно далеко для формирования ферромагнитного состояния. Если такому металлическому кластеру приписать магнитный момент, то, можно ожидать, что распределение магнитных моментов по объему кристалла должно быть хаотическим. В результате образуется кристалл, не обладающий дальним ферромагнитным порядком, а имеющий кластеры с определенной степенью локального магнитного порядка. Такое магнитное состояние называют спиновым стеклом. Таким образом, структурное упорядочение катионов в тетраэдрических позициях шпинели (типа 1:1) естественным образом обусловливает возможность существования магнитного спин-стеклообразного состояния. В случае магнитного взаимодействия металлических тетраэдронов между собой могут наблюдаться необычные магнитные состояния упорядоченных шпинелей. Сложные магнитные структуры экспериментально открыты в упорядоченных халькогенидных шпинелях $Ag_{0.5}In_{0.5}Cr_2S_4$ и $Cu_{0.5}In_{0.5}Cr_2S_4$ [32–34].

Интересно отметить, что своеобразные кластеры образуют и анионы (рис.6.32c,e). В упорядоченной фазе решетка анионов распадается на две подрешетки. Анионы находятся в узлах 16(e) (позиционная симметрия узла 3m) и их положение в каждой подрешетке характеризует-

ся свободными параметрами $x_2 \approx 0.875$ и $x_3 \approx 0.375$. Смещение анионов происходит вдоль диагоналей октантов в направлениях типа [III] (рис. 6.32). Смещения анионов приводят, в частности, к тому, что длина связи аниона с тетраэдрическим катионом в узле 4(a) уменьшается, а длина связи тетраэдрического катиона в узле 4(c) с анионом – увеличивается.

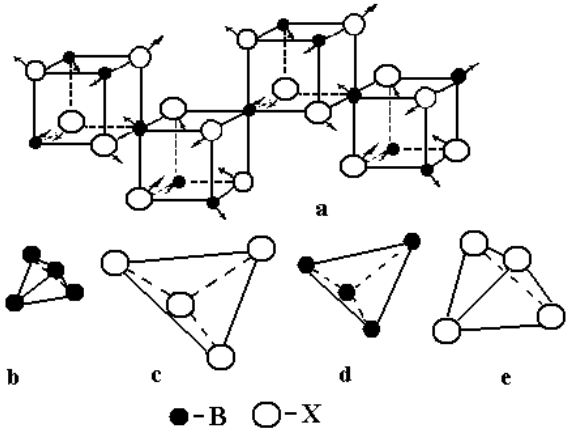


Рис. 6.31. Смещения B-катионов и X-анионов в соседних октантах структуры шпинели (a), тетраэдроны B-катионов (b,d) и X-анионов (c,e) [35]

Это два металлических кластера – расширенный и сжатый B-тетраэдроны состава $B^{16(e)}_4$ и два кластера из анионов составов $X_4^{16(e)}$) и $X`_4^{16(e)}$. Мы полагаем, что образование именно этих кластеров и обуславливает своеобразие физических свойств фаз Шевреля.

Таким образом, структура упорядоченной шпинели (рис. 6.30) является прафазой для структур фаз Шевреля и их свойства и особенности строения генетически обусловлены строением упорядоченных шпинелей (рис. 6.32).

Кластерная группировка $[M_6X_8]$ в химии кластерных соединений оказалась тем исходный кирпичиком, из которых можно конструировать более сложные материалы самого разнообразного строения и состава. Например, если группировки $[M_6X_8]$ соединить друг с другом через две диагонально противоположные вершины куба X_8, можно получить параллельные цепи с металлическим характером, которые найдены в $Cs_{0.6}Mo_6S_7$.

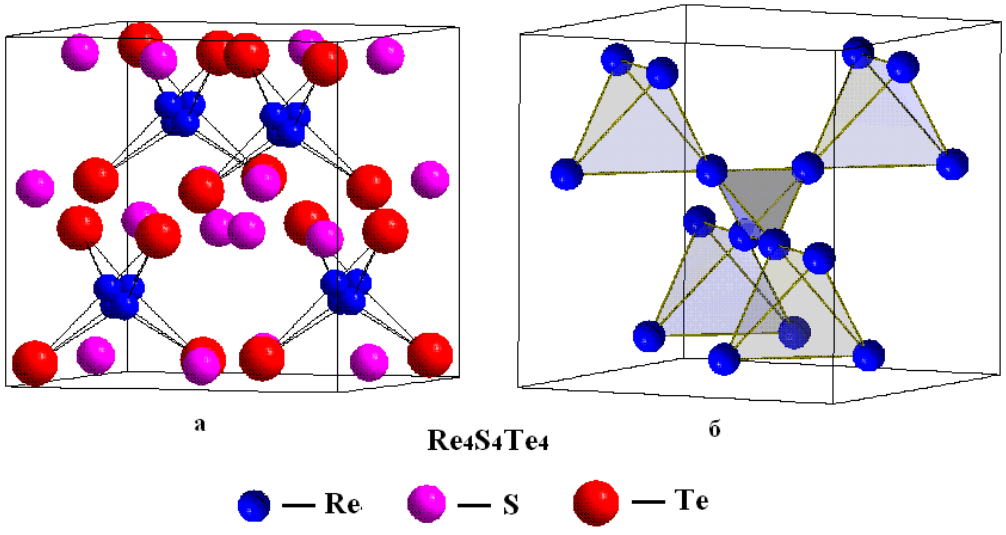
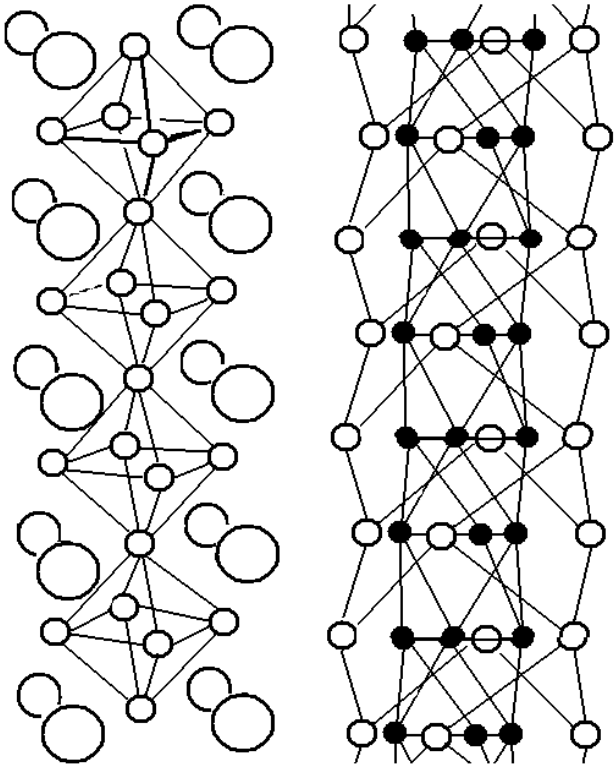


Рис. 6.33. Структура $Re_4S_4Te_4$ (а), кластеры рения (б) [36]

В еще более богатых металлом фазах происходит дальнейшее укрупнение металлических кластеров и образуются системы с так называемыми конденсированными металлополиэдрами. Соединение (или конденсация) полиэдров может идти через общие вершины, ребра или грани. Эти типы конденсации в наиболее простом одномерном случае обнаружены в фазах Nb_5X_4, $M_2Mo_6X_6$ (рис. 6.33).



а б

Рис. 6.33. Строение цепочек из конденсированных металлокластеров в низших халькогенидах ниобия и молибдена:
а – Nb_5X_4 (X = Se, Te),б – $M_2Mo_6X_8$ (M = Na, K, Rb, Cs, Tl; X = S, Se, Te) [26, 27]

Кристаллы $NbSe_3$ и TaS_3 были первыми материалами, в которых были обнаружены нелинейные транспортные свойства (вольт-амперная зависимость у них не подчиняется закону Ома). Затем неомическнй характер проводимости был найден в селеноиодидах ниобия и тантала $(MSe_4)_n$. Все эти материалы оказались подходящими объектами для выяснения вопросов физики низкоразмерных проводников – образование волн зарядовой плотности и связанной с ними новой уникальной формы коллективного транспорта, так называемой фрелиховской проводимости (которая была разработана для объяснения явления сверхпроводимости) и структурных фазовых переходов типа металл–диэлектрик, обусловленных пайерлосовской нестабильностью инзкоразмерных металлических систем. Эти вопросы занимают особое место в проблеме сверхпроводимости: возможно, что предсказанная для низкоразмерных систем высокотемпературная сверхпроводимость в реальных материалах до настоящего времени не реализована потому, что при более высоких температурах в низкоразмерных кристаллах происходит конкурирующий переход металл–диэлектрик, подавляющий сверхпроводящее состояние.

Задача науки о кластерах и кластерных материалах состоит в систематическом следовании химических свойств кластерных систем и, в первую очередь, наиболее простых – биядерных и трехъядерныхкомплексов, которые могли бы служить исходными фрагментами при конструировании и сборке новых материалов с более сложной структурой.

6.8. Применение кластеров и кластерных материалов

Красота кластерных структур, несомненно, восхищает исследователей. Разве может оставить равнодушным ученого, влюбленного в свою профессию, кластер C_{60}, структура которого напоминает футбольный мяч. Этот кластер был назван «букминстерфуллереном» в честь американского архитектора, философа и дизайнера – изобретателя геодезического купола – Б. Фуллера.

Естественно возникает вопрос, имеют ли кластеры только эстетическое значение, или они играют важную роль в жизни, технике и науке. Проведенные исследования показали, что кластеры переходных металлов проявляют каталитическую активность в различных химических реакциях (гидрирования, карбонилирования, изомеризации и др.). В настоящее время на основе кластеров разрабатывается новое поколение каталитических систем. Речь идет о гетерогенизированных кластерах, о кластерах, которые специальным способом нанесены, привиты, закреплены на поверхности носителя [3, 4, 26].

В качестве носителя используют оксиды кремния, алюминия, лантана и других металлов, а также органические полимеры или сополимеры, поверхность которых специально модифицирована. В зависимости от природы носителя, условий и способа закрепления того или иного кластера на поверхности представляется возможным создать активный каталитический центр, избирательно ускоряющий необходимую химическую реакцию. Состав и структура формирующегося активного центра определяются в значительной степени режимом процесса гетерогенизации, степенью заполнения и природой активных групп, которые модифицируют поверхность носителя.

В процессе закрепления кластера может произойти распад его металлического каркаса с образованием поверхностного моноядерного комплекса или формированием высокодисперсных металлических частиц, проявляющих высокую каталитическую активность. Наблюдается также переход моноядерного соединения в поверхностный кластер. Так, например, при нанесении $Fe(CO)_5$ на оксид алюминия формируется поверхностный кластер состава $[HFe_3(CO)_{11}]^-$. Возможны также системы, в которых металлический каркас кластера не изменяется в процессе взаимодействия с носителем (карбонильный кластер родия $Rh_6(CO)_{16}$ адсорбируется без изменения своего состава). Гетерогенизированные каталитические системы имеют много общего как с гомо-, так и гетерогенными каталитическими системами. Наличие в кластерах химической связи металл–металл роднит их с металлическими катализаторами. Однако возможность синтеза кластеров, содержащих различное число атомов металла и различную структуру металлического полиэдра, делает их более гибкими катализаторами, как в отношении активации реагентов, так и в отношении избирательности к катализируемой реакции. В то же время благодаря лигандному окружению кластеры имеют много общего с полиядерными комплексами. Донорные и акцепторные функции кластеров делают их весьма перспективными катализаторами для реакций, сопровождаемых многоэлектронными переносами (реакция Фишера–Тропша).

Следует отметить, что в гетерогенизированных каталитических системах значительно упрощается проблема отделения продукта реакции от катализатора, трудноразрешимая в гомогенном металло-комплексном катализе. Важным преимуществом рассматриваемых каталитических систем является также возможность регулирования селективности путем изменения состава и структуры закрепляемого кластера и природы самого носителя. В частности, было установлено, что кластеры родия, закрепленные на оксидах лантана и циркония, способствуют селективному образованию этанола из смеси оксида углерода и водорода, в то время как на платиновых и иридиевых системах в идентичных условиях получается только метанол.

Активация молекул особенно эффективно происходит на кластерах, содержащих атомы металла различной природы. Впервые удалось на синтезированном девятиядерном кластере состава $Mo_2Fe_7S_8(CO)_{22}$ осуществить каталитическую реакцию восстановления в мягких условиях молекулярного азота до аммиака.

Важная в экологическом отношении проблема очистки нефти от серы, азота, которые при сгорании образуют соответствующие оксиды, загрязняющие атмосферу, может быть решена при использовании кластеров. В частности, установлено, что элементарная сера, сульфиды и органические производные серы в мягких условиях взаимодействуют с карбонилами железа. При этом образуются кластеры двух типов: $(RS)_2Fe_2(CO)_6$ и $(RS)_2Fe_3(CO)_9$, которые при термолизе разлагаются с образованием нерастворимого сульфида железа. На основе этого процесса разработана технология очистки нефти от серосо-

держащих соединений. Как видно из сказанного, кластеры играют значительную роль во многих промышленных процессах.

Следует отметить участие кластеров переходных элементов в биологических процессах. Исследования, проведенные современными физическими методами: ЭПР (электронный парамагнитный резонанс), ЯМР (ядерный магнитный резонанс), мёссбауэровской спектроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, – показали, что имеется класс ферментов, содержащих железо, медь, марганец и другие металлы в кластерной структуре (глава 8.10). В частности, железо-серосодержащие кластеры Fe_4S_4 осуществляют перенос электронов при фотосинтезе, фиксации азота и участвуют в жизненно важных окислительно-восстановительных процессах.

Нельзя не отметить еще один аспект важности изучения кластеров. Речь идет о том, что кластеры могут быть использованы в качестве модели исследования поверхностей и процессов, протекающих на них. Кластерные модели позволяют установить природу активных центров каталитических реакций и на молекулярно-орбитальном уровне изучить механизм процесса. Кластерные модели оказались весьма полезными при исследовании электрохимических реакций.

Литература

1. Коттон Ф.А., Уилкинсон Р. Кратные связи метал-метал. М.: Мир, 1985. – 535с.
2. Шапник М.С. Металлокластеры // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – Т.5, в. 5. – С. 54–591.
3. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строения. М.: Наука, 1987. – 263с.
4. Губин С.П. Химия кластеров – достижения и перспективы // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1987.– Т.32, N1. – С.3–11.
5.Templier C., Acbari Ali Reza, Pranevicius Liudvikas. Nanomaterials. Режимдоступа: http://www.google.com/search?hl=ru&q=Templier+C.+Nanomaterials +&btnG=%D0%9F%D0%BE%D0%B8%D1%81%D0%BA&lr=. P.275–356.
6. De Heer W.A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models // Rev. Mod. Phys. – 1993. – V. 65. – P. 611–676.
7. Brack M. The physics of simple metal cluster: self-consistent jellium model and semiclassical approaches// Rev. Mod. Phys. – 1993. – V. 65. – P. 677–732.
8. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А. Оптимизированная модель «желе» для металлических кластеров с экранированным кулоновским взаимодействием // ЖЭТФ. – 1996.– Т. 109. – С. 902–915.
9. Halperin W.P. Quantum size effect in metal particles // Rev. Mod. Phys. – 1986. – V. 58.– P. 533–606.
10. Иванов В.К. Электронные свойства металлических кластеров // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – Т.5, в.8. – С. 97–102.
11. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Свойства кластерных ионов // Успехи физических наук. – 1989. – Т.159, в.1. – С.45-81.
12. Mackey A.L. A dense non-crystallographic packing of equal spheres // Acta Crystallogr. – 1962, V.15. – P.916–918.
13. Finke R.G. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications. Derker: NewYork, 2002.
14. Корольков Д.В. Теоретические концепции кластерной химии // Координационная химия. – 1995. – Т.21, N8. – С.595–611.
15. Корольков Д.В. Активация малых молекул кластерными комплексами // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6, в. 1. – С.49–55
16. Maverick A.W., Gray H.B. Luminescence and redox photochemistry of the molybdenum(II) cluster $Mo_6Cl_{142}^-$ // J. Am. Chem. Soc. – 1981. – V. 103(5). – P. 1298–1300.
17. Perez A., Melinon P., Lerme J., Brevet P.F. Cluster and Colloids//Nanoscience, Part II. – Springerlink. – 2007.
18. Buffat P., Borel J.P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. – 1976. – V.A13.– P. 2287 – 2298.
19. Нагаев Э.Л. Малые металлические частицы // Успехи физических наук. – 1992. – Т. 162, № 9. – С. 49–124.
20. Гамарник М.Я., Сидорин Ю.Ю. Изменение параметров элементарной ячейки в высокодисперсных порошках платины. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1990. – № 4. – С. 124–129
21. Nepijko S., Pippel E., Waltersdorf J. Dependence of lattice parameter on particle size//Phys. Stat. Solidi.A – 1980. – V.61. – P.469–475.

22. Perdew J. Energetics of charged metallic particles: From atom to bulk solid //Phys. Rev. B. – 1988. –V.37. – P.6175 – 6180.

23. Борзяк П.Г., Катрич Г.А., Самойлов В.С. Диспергированные металлические пленки. – Киев: ИФ АН УССР, 1976. – С.90.

24. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977. – 264 с

25. Моиссев И.И., Варгафтик М.Н. Кластеры и коллоидные металлы в катализе //Журнал общей химии. – 2002. – Т.72., в.4. – С. 550–560. В гл.3

26. Федоров В.Е. Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Квазиодномерные соединения. Новосибирск: Наука, – 1988. – 222с.

27. Федоров В.Е., Губин С.П. Кластерные материалы // Российский хим. Журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). – 1987. – Т32, N1. – С.31–35.

28. Лахно В.Д. Кластеры в физике, химии, биологии. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 256с.

29. Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures. Vol. 2. Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures. Holland: D. ReidelPubl. Co., – 1976.

30. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. – М.: Мир, 1998. – 348 с.

31. Таланов В.М. Структурный механизм упорядочения ионов в тетраэдрических узлах шпинелей // Журн. структ. химии. – 1986. – Т.31, вып. 2. – С.172 – 176.

32. Plumier R., Sougi M, Lecomte M. Observation of an unusual short range magnetic ordering in spinel $Cu_{1/2}In_{1/2}Cr_2S_4$ // Phys. Rev. Letters. – 1997. –V.60a, N4. – P.341–344.

33. Plumier R. Observation of a first order macro to microdomain transition in chalcodenide spinel $Ag_{1/2}In_{1/2}Cr_2S_4$ // Physica. – 1997. –V.3, N86–88. – P.1360–1368.

34. Nauciel – Bloch M., Plumier R. Magnetic structures in spinel B-site lattices with ordered diamagnetic ions at the A-site // Solid State Communications. – 1971. – V.9. – P.223–226.

35. Talanov V.M.Structural Machanism of Cluster Formation in Ordered Chalcogenide Spinels // Nanoparticles, Nanostructures, Nanocomposites. Meeting held July 2004 in Saint-Peterburg. – Russia. – Editor Vladimir Ya. Shevchenko. – St. – Peterburg: VVM. Com. Ltd., – 2006. – P.70–74.

36. ТалановВ.М. Симметрийные принципы образования упорядоченных фаз кристаллов //Физика и химия стекла. – 2007. – Т.33, N6. – С. 620–635.

37. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2004.–328с.

38. Сидоров Л.Н. Газовые кластеры и фуллерены // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – N3.– С.65–71.

39. Сергеев Г.Б. Нанохимия: Учебное пособие (2-е изд.) – М.: КДУ, 2007. – 336с.

40. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №.4. – С.337–358.

41. Андриевский Р.А. Основные проблемы структурного материаловедения // Нанотехнологии: наука и производство. – 2009. – 2(3). – С.3–6.

42. Суздалев И.П., Максимов Ю.В. и др. Магнитные свойства ультрамалых кластеров оксидов железа в полимерной матрице // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №11–12. – С. 143–148.

43. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.

44. Заводинский В.Г. Квантово-механическое исследование упругих свойств наночастиц и процессов их агломерации // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №11–12. – С. 106–110.

45. Макаров Г.Н. Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью // Успехи физических наук. – 2006. – Т.176, №2. – С.121 –174.

46. Макаров Г.Н. Кластерная температура. Методы ее измерения и стабилизации // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, №4. – С.337 –376.

47. Макаров Г.М. Экспериментальные методы определения температуры и теплоты плавления кластеров // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, №.2. – С. 185–207.

48. Чувыров А.Н., Гирфанова Ф.М., Куватов З.Ф. Мальцев И.С. Формирование нанокластеров в сверхтонких слоях нематических жидких кристаллов // Нанотехнологии. – 2008. № 4. – С. 21–25.

49. Берри Р.С., Смирнов Б.М. Фазовые переходы в кластерах различных типов // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №2. – С.147–177.

50. Samoylovich M., Talis A. Steiner systems (t-(υ, k, λ) schemes, end speciel features of the nanostructures symmetry description // J. Eur. Cer. Sos. – 2007. –V. 27. – P. 993–999.

51. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. Chemical Reviews. – 2008. – V.108, №3. – P.846–910.

52. НикипанчукД.М. ЯремкоЗ.М., ФедушинскаяЛ.Б. Межчастичные взаимодействия в дисперсиях диоксида титана // Коллоид. журн. – 1997. – Т.59. №3. – С. 350–354.

53. Суздалев И.П. Размерные эффекты и межкластерные взаимодействия // Журнал общей химии. – 2002.– Т. 72, вып.4. – С.591–610.

Глава 7.
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНООБЪЕКТОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

7.1. Две стратегии развития нанотехнологий

Глобальная цель нанотехнологии – создание самовоспроизводящихся наносистем и наноустройств, наделенных развитым компьютерным интеллектом, способных выполнять механические действия и проводить физико-химический анализ и модификацию окружающей среды [1–71].

Возникновение нанотехнологий является результатом **двух стратегий** предметной деятельности человека: процесса минитюаризации (**процесс «up-bottom» – «сверху-вниз»**) и процесса усложнения молекулярной структуры (**процесс «bottom-up» – «снизу-вверх»**). Этим двум стратегиям соответствуют две группы методов синтеза нанообъектов: **методы диспергирования и методы агрегации**. Уже сами названия этих двух групп методов указывают на принципиальную противоположность их синтетических стратегий и тактик (рис. 7.1, 7.2).

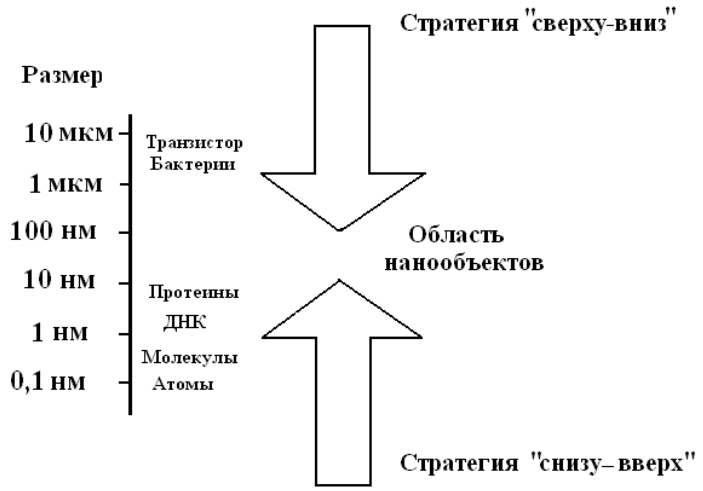


Рис. 7.1. Основные стратегии получения наночастиц и наноматериалов

В первом случае необходимо тем или иным способом раздробить крупные частицы материала до наноразмеров, затратив при этом значительное количество энергии на резкое увеличение поверхности раздела твердое тело–жидкость (или газ). Самым старым и производительным способом получения больших количеств порошкообразных высокодисперсных материалов – металлов, сплавов, керамики и нанокомпозитов является механический размол.

Суммарная поверхность всех частиц, содержащихся в порошке металлического Ni и имеющих средний размер 0,1 мм, увеличивается в 1000 раз при их диспергировании до размера 100 нм, а сам порошок становится пирофорным, то есть воспламеняется при соприкосновении с воздухом. Размер фрагментов, на которые распадется монокристалл при диспергировании, уменьшается до тех пор, пока процессы, приводящие к разрушению фрагментов, не скомпенсируются их агрегированием и срастанием. При значительных затратах механической энергии частицы могут иметь нанометровый размер. Система останется в стационарном наносостоянии, пока не уменьшится приток энергии. После прекращения притока энергии начнется срастание и укрупнение частиц.

В процессе «сверху–вниз» ученый работает как скульптор, формируя наноструктуру (рис. 7.2).

Рис. 7.2. Две стратегии синтеза наноматериалов [71]

Другие методы дробления вещества (термическое, электродуговое, лазерное разложение, испарение; детонационное и электровзрывное диспергирование) также позволяют получить наночастицы или наноматериалы.

Вторая стратегия «снизу-вверх»позволяет получать кластеры и наночастицы в результате процессов самосборки, нуклеации химических индивидов (атомов, молекул или ионов) из истинно растворенного или газообразного состояния вещества. Процессы нуклеации, кристаллизации из растворов с образованием нанодисперсного (ранее известного как коллоидное) состояния являются объектами исследования коллоидной, координационной, супрамолекулярной химии и кристаллографии. Однако ранее нанодисперсное состояние в растворах было мало доступно методам визуализации объектов. Кроме того, процессы образования коллоидных систем и высокодисперсных кристаллов всегда были трудно контролируемыми и плохо управляемыми явлениями. В этом подходе главная задача состоит в том, чтобы найти способы, позволяющие частицам вещества расти только до наноразмеров. В другой разновидности процесса «снизу–вверх» ученый работает как дизайнер, проектирующий, конструирующий и собирающий наноструктуры из «строительных блоков» с помощью современных электронно-микроскопических манипуляторов. При этом безотходный молекулярный дизайн вещества происходит путем сборки или самосборки (self-assembly)нанообъекта из атомов, молекул, химических соединений.

Подход «снизу–вверх» состоит в том, чтобы набрать, соединить и выстроить отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру. Такие процессы широко распространены в биологических системах, где ферменты (катализаторы) собирая аминокислоты, формируют живые ткани. Подход «снизу–вверх», как правило, связан с процессами самоорганизации атомно-молекулярных структур в кластеры, наночастицы, их агломераты и агрегаты и другие уровни иерархии наноструктурных ансамблей.

Получение массивов наноструктур возможно химическими методами: вещество испаряют или растворяют, а пары конденсируют или из раствора осаждают нанодисперсное вещество. В процессе конденсации из пара или раствора зарождаются и укрупняются наночастицы, объединяются в агрегаты, монокристаллы. Физическими основаниями для такой технологии являются силы притяжения и отталкивания между атомами, молекулами и кластерами на расстояниях 0.1 <R<1 нм. В результате взаимодействия атомов могут образовываться конфигурации с прочными связями (ковалентными, ионными, металлическими) или слабыми (ван-дер-ваальсовыми, водородными и др.).

Однако, как нетрудно видеть, у этих двух различных способов получения ультрадисперсных частиц материала есть один общий термодинамический «враг» – большой избы-

ток поверхностной свободной энергии, который и является движущей силой самопроизвольного укрупнения наночастиц с потерей их уникальных свойств, как это наглядно иллюстрирует рис. 7.3. При этом отметим, что объединение наночастиц в объеме и на плоскости существенно различаются: трехмерная диффузия приводит к образованию компактных объемных вторичных частиц, в то время как объединение наночастиц на плоской поверхности носит ярко выраженный фрактальный характер [5].

Сравнение двух стратегий развития нанотехнологий приведено в таблице 7.1.

Рис. 7.3. Термодинамическая нестабильность наночастиц

Методы первой стратегии в основном базируются на физических, а второй – на химических процессах. Интересно отметить, что, используя эти два разных подхода, часто получают наноматериал одного и того же состава, но с разными физико–химическими свойствами.

Достоинствами технологий «снизу–вверх» являются:

– малые затраты вещества и энергии;

– малое количество отходов;

– однородные свойства продуктов.

Недостатками технологий «снизу–вверх» являются: низкая скорость, малый (зачастую штучный) объем производства, возможность получения продуктов с разными размерами.

Достоинствами технологий «сверху–вниз» являются:

– большие объемы производства;

– высокая скорость;

– высокая сложность получаемых структур.

Недостатками технологий «сверху–вниз» являются: большие затраты вещества и энергии, неоднородность размеров, большая сложность контролирования структур на наноуровне.

В настоящее время физика и химия наносистем подошла к новому этапу развития, который можно назвать этапом визуализации атомов и наночастиц с наблюдением за их взаимодействием in situ с помощью современных методов и приборов (глава 12, таблица 7.1).

Теоретически известно и практически разработано большое число методов получения наностиц и наноматериалов [1–18, 20–21, 26, 27, 43, 44, 48]. Это обусловлено, с одной стороны, множеством составов и структур нанообъектов, с другой стороны многообразием физико-химических явлений, сопровождающих процессы получения нанообъектов.

Последовательное описание методов синтеза нанообъектов предполагает их систематизацию и классификацию. Однако **выбор классификационных признаков** оказывается затруднительным из-за сложности и многофакторности процессов синтеза, а также чрезвычайного многообразия синтезируемых объектов.

Классификация методов получения наночастиц **по типу фазовых превращений** неадекватна, так как в ходе одного технологического метода, как правило, встречаются несколько типов фазовых переходов.

Классификация методов синтеза **по практическому назначению** продуктов ограничена, так как для различных продуктов синтеза зачастую используются аналогичные совокупности методов.

Разделение методов синтеза **по характеру продуктов синтеза**: нанопорошки, наносуспезии, нанокомпозиты и т.д. имеет недостаток – иногда одним методом получают различные продукты, иногда одни и те же продукты получают разными методами.

Таблица 7.1

Сравнительная характеристика двух стратегий развития нанотехнологий

Стратегии	Стратегия «bottom-up» («снизу-вверх»)			Стратегия «up-bottom» («сверху-вниз»)	
Метод	Химический синтез	Самосборка	Позиционная сборка	Литография	Прецезионная механика
Промежуточные продукты	Частицы, молекулы	Кристаллиты, пленки, трубы	Экспериментальные атомные или молекулярные устройства	Маски для интегральных схем	Прецизионная обработка поверхности
Конечные продукты	Косметика, краски, добавки к катализаторам и др.	Дисплеи		Компьютерные чипы, лазеры на квантовых ямах	Высококачественные зеркала и поверхности в механизмах
Достоинства	– Малые затраты вещества и энергии; – малое количество отходов; – однородные свойства продуктов			– Большие объемы производств; – высокая скорость; – высокая сложность получаемых структур	
Недостатки	– низкая скорость; – возможность получения разных продуктов или продуктов с различными размерами			– Большие затраты вещества и энергии; – неоднородность размеров; – большая сложность контролирования структур на наноуровне	
Основные задачи	Получение все больших структур с достаточной скоростью и качеством			Получение все более малых структур с достаточной точностью	

Наиболее объективной, пожалуй, следует считать ту классификацию, в основе которой лежит природа основного отличительного процесса формирования нанообъектов и наноматериалов. Нанообъекты относятся к атомно-молекулярному уровню организации материи, их формирование и устойчивость обусловлена электромагнитной природой взаимодействия, описываемой физическими и химическими законами. Поэтому классификация методов получения нанообъектов по природе основного процесса на физические и химические представляется фундаментальной (рис. 7.4, табл. 7.2–2.5).

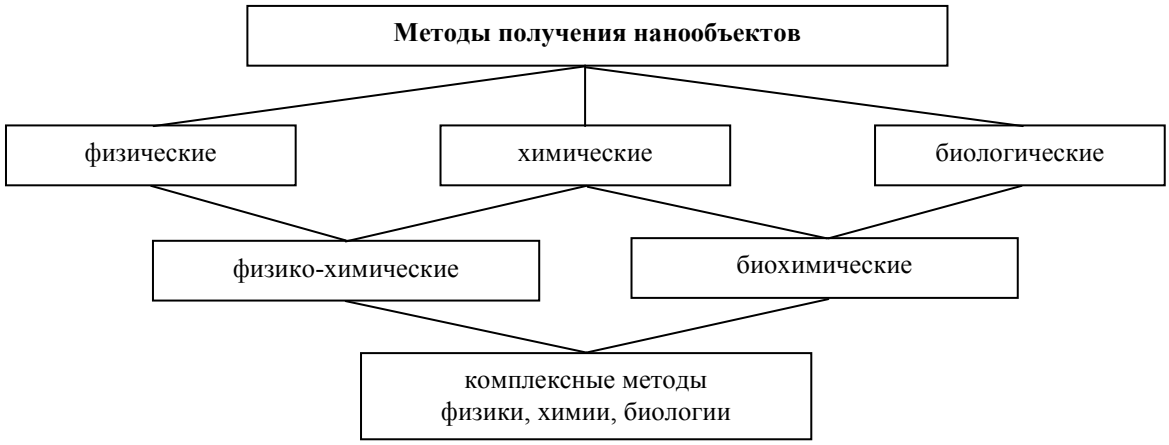


Рис. 7.4. Обобщенная классификация методов получения нанообъектов

К ним примыкают и биологические методы. Многие составляющие элементы живого являются нанообъектами, поэтому научный и практический интерес представляет процессы синтеза с участием живого вещества.

Пространственная локализация нанообъектов, как правило, ограничена интервалом 0.1–100 нм; термический интервал их существования не превышает границу стабильного существования атомов, молекул, кластеров, твердого состояния, т.е. < 5000 К.

Основу **физических методов** составляют только процессы физического преобразования вещества. К физическим методам относятся механические методы дробления макротел, механические деформирующие и разрушающие нагрузки (давление, изгиб, вибрации, трение), фазовые превращения в отсутствии химических реакций (рекристаллизация,

аморфизация, испарение–конденсация), воздействие экстремальных термических, электрических и магнитных полей, ионизирующего излучения и т.п.

Таблица 7.2

Физические методы получения нанообъектов и наноматериалов

Физический метод	Характеристика метода	Примеры
Механическое дробление	Хрупкое разрушение макротел	Порошкообразные материалы
Методыинтенсивной деформации	Компактирование, высокие статистические и динамические давления при разных температурах	Композиционные материалы, сплавы
Аэрозольный метод	Распыление расплавов в струе жидкости или газа, спиннинг	Порошки и нанопленки
Кристаллизация аморфных материалов	Обычные и высокие давления	Аморфные металлические покрытия, нанокомпозиционные материалы
Циклическая термообработка	Быстрое колебательное изменение температуры	Композиционные материалы
Вакуумное испарение	Сублимация и конденсация	Порошкообразные материалы
Термическое испарение твердых веществ	Проводят в вакууме или в инертном газе	Zn, Cu, Ni, Al, Be, Sn, Pb, Mg, Ag, Cr, Al_2O_3, Y_2O_3, ZrO_2, SiC
Электродуговое испарение	Испарение веществ в плазме дугового разряда с последующей конденсацией	Фуллерены, онионы, нанотрубки, сажа, тугоплавкие элементы и соединения
Лазерная абляция (лазерное испарение)	Испарение веществ под действием лазерного излучения	Фуллерены, онионы, нанотрубки, сажа, тугоплавкие соединения
Магнетронное испарение	Воздействие электромагнитных колебаний сверхвысокой частоты	Порошки, композиты, пленки
Получение кластерных пучков	Испарение, ионизация и ускорение атомно–кластерных систем, ионная имплантация	Тугоплавкие элементы и соединения, пленки
Электрический взрыв проводника	Перегрев, испарение проводников при прохождении всплеска тока	Металлы, оксиды
Атомная наносборка	Укладка атомов на поверхности с помощью зондовыхнаноустановок	Квантовые точки, шаблоны для электроники и фотоники
Наносборка	Конструирование из нанофрагментов	Элементы электроники,спинтроники, фотоники и плазмоники

7.2. Атомная сборка наноструктур

Современные методы электронной микроскопии позволяют не только получать детальные многомерные изображения поверхностей наноматериалов (рис. 2.31) и визуализировать атомы (рис. 1.4), но и манипулировать нанообъектами (рис.1.7) и даже атомами (рис. 7.5–7.9) [9, 12, 51, 58, 67–78].

Современная техника эксперимента позволяет «собирать» нанообъекты из атомов с помощью наноманипуляторов и выявлять, как изменяются свойства нанообъектов непосредственно в момент отрыва атома или его присоединения с визуализацией промежуточных стадий процесса.

Укладка атомов на кристаллической поверхности производится с помощью зонда сканирующего электронного микроскопа (или другого зондового нанотехнологического устройства, например, ассемблера). Возможность манипулировать атомами позволяет конструировать требуемые наноструктуры поатомно, шаг за шагом, прибавляя необходимые атомы к собираемому объекту (рис. 7.5). Процессы захвата и сброса атомов с иглы зонда осуществляют регулированием приложенного напряжения. Для уменьшения возможности тепловых колебаний адсорбированных атомов и разрушения создаваемых структур процессы атомной сборки ведут при температурах жидкого гелия. Для сохранения чистоты поверхности такие манипуляции производят в условиях сверхвысокого вакуума.

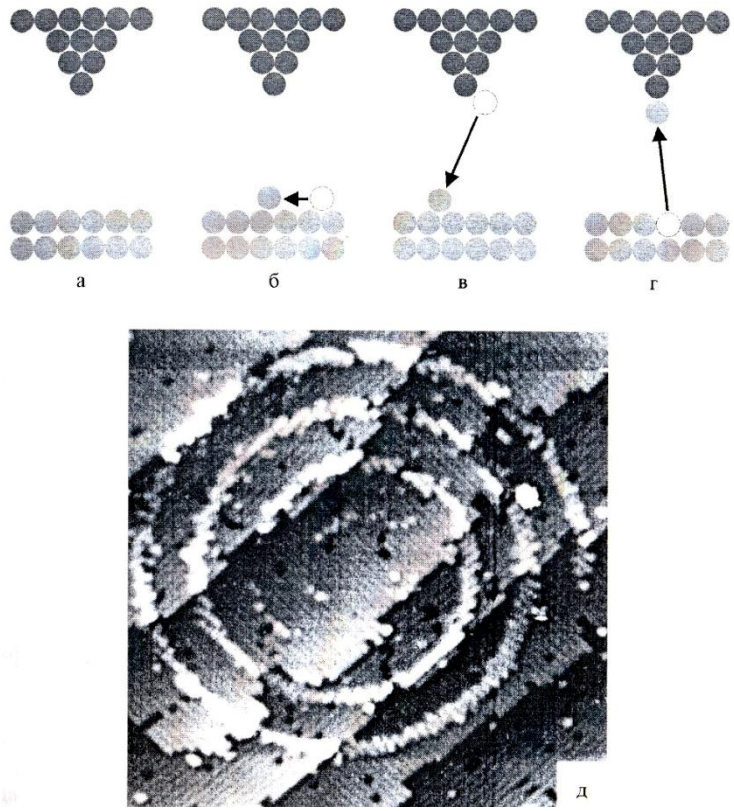


Рис. 7.5. Схематическое изображение основных типов атомных манипуляций (а–г), десорбция атомов водорода под иглой микроскопа [74]

Одним из способов манипулирования нанообъектами является использование так называемого **оптического пинцета**. Суть метода заключается в захвате микрообъектов с помощью лазерного луча посредством действия сил давления света. При этом длину волны выбирают таким образом, чтобы вещество захватываемых объектов не поглощало на этой длине волны во избежание перегрева и разрушения образца. Уникальной особенностью метода оптического пинцетаявляется возможность изучения свойств одиночных наночастиц.

Для перемещений нанообъектов на нанорасстояния используют методы, основанные на обратном пьезоэффекте. Под действием электрического поля пьезоэлектрик сжимается или расширяется в зависимости от направления вектора напряженности поля. Высокоточное перемещение обеспечивают пьезоматериалы на основе монокристаллов кварца и ниобата калия [68, 69].

Важнейшее преимущество такого подхода к построению наноструктур состоит в его контролируемости: вся структура заранее спланирована. Недостатком является его низкая производительность, трудность построения трехмерных структур, индивидуальность, невозможность получения больших количеств нанообъектов и высокая стоимость.

Для манипуляций атомами используется **ассемблер** (наноассемблер, конструктор, сборщик) – кибернетическое устройство нанометрических масштабов, способное по заданной программе производить (собирать) из набора атомов молекулы или группы атомов. Ассемблер включает мощный нанокомпьютер, комплекс наноманипуляторов и наносенсоров. Ассемблер – это молекулярная машина, которая может быть запрограммирована на строительство молекулярных структур или устройств из более простых химических строительных блоков.

С помощью зондовых микроскопов разработаны **методы локального осаждения** полимеров и металлов. На рисунке 7.6 приведена схема процесса модифицирования поверхности золотого зонда кластерами меди.

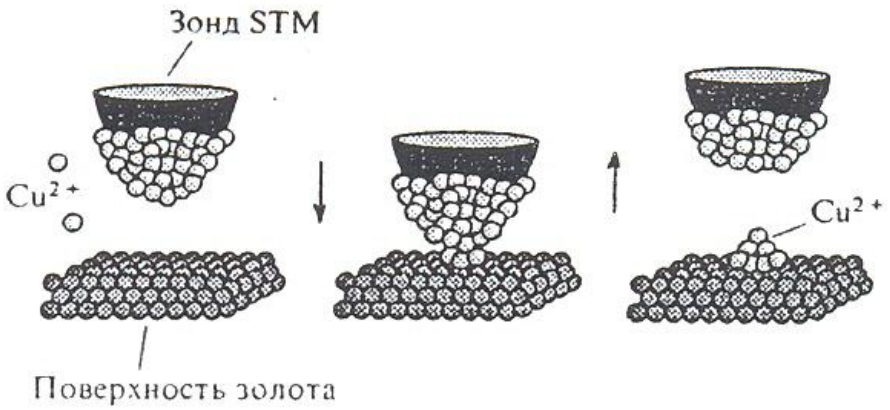


Рис. 7.6. Процедура локального модифицирования поверхности золота кластерами меди с помощью силового туннельного микроскопа [70]

Еще один метод – **иммобилизация (закрепление) молекулярных ансамблей, кластеров и металлических частиц**. Связывание нанообъектов с поверхностью электрода осуществляется за счет индуцированной потенциалом (зарядом) адсорбции. Иногда проводят предварительную функционализацию (активирование объекта присоединением активных функциональных групп) поверхности электрода алкантиолами.

На рис. 7.7 приведено СТМ–изображение наноструктуры – так называемого «квантового загона» (quantumcorral), собранного из 48 атомов железа, которые расположены вдоль окружности радиусом 7.3 нм.

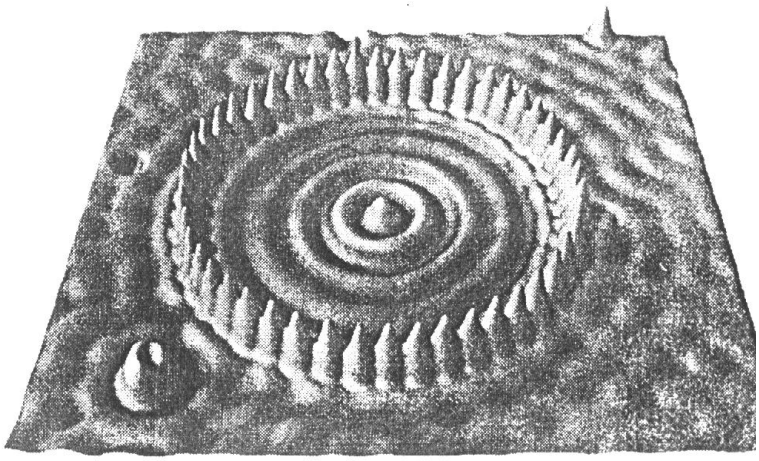


Рис. 7.7. Изображение «квантового загона», снимок получен с помощью сканирующего туннельного микроскопа [9]

Атомы железа устанавливали на «своих местах» при помощи щупа туннельного микроскопа на подложке из чистой меди. Кольцевые выступы внутри структуры представляют собой прямую визуализацию пространственного распределения электронной плотности двумерного электронного газа медной подложки.

Атомная сборка, а также сборка из наноблоков структуры используется для получения двумерных и трехмерных наносхем, получения шаблонов для саморазмножения электронных схем на основе комплементарности (по типу репликации дезоксирибонуклеиновой кислоты в живых организмах). Подобные структуры – высокое достижение современной науки. Однако, это очень дорогое и штучное производство наноструктур.

Локальное управление процесса переноса атомов с помощью сканирующего туннельного микроскопа пока единственный способ получения предельно миниатюрных интегральных наносхем. На рис. 7.8 представлена гетероструктура GaAlAs, сформированная с помощью атомного силового микроскопа.

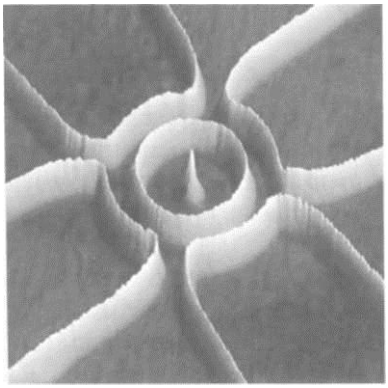


Рис. 7.8. Квантовая гетероструктура GaAlAs:
светлые вертикальные поверхности высотой ~ 15 нм представляют собой оксид,
созданный на поверхности GaAlAs анодным окислением с помощью атомного силового микроскопа
и образующий барьер для движения двумерного газа. Andreas Furer.
цитируется с портала SPMagePrize, www.icmm.esie.es/smage/

Одним из первых примеров манипулирования атомами при образовании наноструктур явилось «нанописьмо» **Дональда Эйглера** «написавшего» название своей фирмы атомами ксенона. На рис. 1.7. приведен пример подобного «нанописьма», «написанного» углеродными нанотрубками.

Методом атомной самосборки можно выращивать бездефектные нанокристаллы, квантовые точки и другие нанообъекты.

На рис. 7.9 представлен элемент электронного устройства из нанотрубок с различным характером проводимости, собранный из нанотрубок.

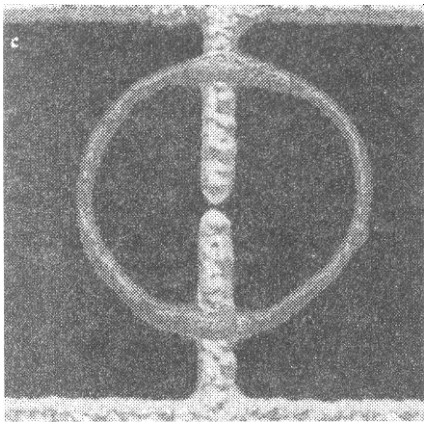


Рис. 7.9. Углеродная нанотрубка вокруг электрического контакта [9]

Методом сборки осуществляется сочленение двух однослойных углеродных нанотрубок с разным характером проводимости. Такое сочленение открывает возможность создания простейших электронных приборов – **диодов** (приборов с односторонней проводимостью, применяемых для выпрямления переменного тока, детектирования, переключения электрических цепей) **и транзисторов (**полупроводниковых приборов, служащих для генерирования, усиления и преобразования электрических колебаний).

Ярким примером манипулирования нанообъектами является конструирование из графеновых плёнок, нанотрубок, фуллеренов разнообразных гибридных структур (глава 9).

Однако, методы атомной сборки с помощью атомных силовых и туннельных микроскопов, иллюстрирующие возможности новейших научных достижений, позволяют пока манипулировать только тяжелыми и относительно инертными атомами. Атомная сборка наноструктур пока еще является скорее особым видом искусства, чем технологией.

7.3. Диспергирование макроскопических материалов

Измельчение макротел называют **дроблением**, если размеры кусков в измельченном материале довольно велики (условно – более 1 мм), и **диспергированием**, если размеры частиц в полученном материале относительно малы (условно – менее 0.1 мм).

Диспергирование – типичный пример технологий «сверху–вниз» – такое измельчение твердых, жидких или газообразных веществ в инертной среде, при котором резко повышается дисперсность (степень раздробленности вещества) и образуется полидисперсная система, обладающая значительной удельной межфазной поверхностью [1–25, 53]. Основными способами измельчения являются **раздавливание, размалывание, раскалывание, удар и истирание**, а также их комбинации. Твердые хрупкие материалы измельчают раздавливанием, раскалыванием и ударом; твердые пластичные материалы измельчают раздавливанием и истиранием, а мягкие пластичные материалы обычно измельчают резанием. Процесс диспергирования – это процесс разрыва химических связей между атомами, молекулами или другими фрагментами структуры макротел, поэтому требует определенных энергетических затрат и чем больше энергия связи, тем больше затраты энергии. При механическом дроблении твердых тел обнаружено удивительное явление: **в дисперсной фазе иногда обнаруживаются новые полиморфные модификации вещества**, отличающиеся от исходной; отмечено, что **наночастицы меняют свое фазовое состояние**практически мгновенно.

Дисперсность порошковых веществ характеризуют кривой распределения частиц по размерам их эффективных радиусов, средним размером частиц, радиусом частиц наивероятнейшей фракции, а также величиной удельной поверхности.

7.3.1. Механический размол

Механический размол – самый древний и производительный способ получения больших количеств порошкообразных материалов – металлов, сплавов, керамики и нанокомпозитов [1–8, 14, 15].

Измельчение твердых материалов механическим размолом – весьма сложный многофакторный процесс, определяемый, прежде всего, свойствами диспергируемого материала (его однородностью, прочностью, твердостью, плотностью, формой частиц, наличием в них дефектов и примесей), используемого оборудования и технологическими режимами измельчения.

Различают статические и динамические режимы силовых воздействий на измельчаемую систему. При **статических режимах** силовые нагрузки на измельчаемые частицы мало изменяются во времени (раздавливание в валковых дробилках) и все время находятся в напряженно-деформируемом состоянии. При **динамических режимах** силовые нагрузки изменяются во времени (миллисекунды) по определенным законам, а если время нагружения длится микросекунды, то такое нагружение называют импульсным.

Одним из старых распространенных методов диспергирования твердых тел являетсяразмол в барабанных (или **коллоидных***)* мельницах. Они представляют собой полые стальные цилиндрические барабаны, на 30–40% заполненные мелющими (дробящими) стальными или твердосплавными шарами, стержнями. Горизонтальные барабанные мельницы вращаются и увлекают за собой шары (размольные тела), которые поднимаются со стенками барабана, а затем падают, дробя измельчаемый материал ударами при падении. При вращении размольные тела истирают между собой и стенками барабана исходный хрупкий материал.

На эффективность измельчения оказывает влияние скорость вращения мельницы, соотношение массы (и формы) шаров и измельчаемой смеси, которое обычно поддерживают в интервале от 5:1 до 40:1, продолжительность и среда помола. При увеличении скорости вращения мельницы растет центробежная сила, и угол подъема шаров возрастает, следовательно, они падают вниз с большей высоты, производя большее дробящее действие. По-

лучаются частицы осколочной формы, шероховатость которых сильно зависит от хрупкости измельчаемого вещества.

Планетарные центробежные мельницы имеют барабаны, вращающиеся вдоль своей оси и вокруг оси основания, на котором они укреплены. Противоположное направление вращения позволяет более тонко измельчать материалы и с большей скоростью, нежели обычные шаровые, вибрационные и вихревые мельницы.

Гироскопические мельницы представляют собой разновидность шаровых мельниц, в них размалывающий барабан вращается одновременно вдоль горизонтальной и вертикальной осей. Сложное движение размалывающих тел вызывает более интенсивное измельчение материала. Однако доля наноразмерных частиц при этом незначительна, поскольку существует некоторый **предел измельчения**, отвечающий достижению своеобразного равновесия между процессом разрушения частиц и их агломерацией. Даже при измельчении очень хрупких материалов размер получаемых частиц обычно не ниже ~ 100 нм; частицы состоят из кристаллитов 10–20 нм.

Значительно труднее диспергировать пластичные материалы. Вначале механические нагрузки вызывают большую пластическую деформацию, затем происходит их разрушение. Поэтому энергозатраты на их диспергирование значительно возрастают. Следует отметить, что механическое диспергирование практически всегда сопровождается загрязнением продукта материалом шаров и футеровки барабана, а также кислородом [1–6].

Барабанные мельницы сравнительно просты по конструкции и удобны в эксплуатации, разработаны множественные варианты таких мельниц. Однако их существенным недостатком является большой расход энергии – 35–40 кВт/т, иногда до 400 кВт/т.

Кинетика диспергирования может быть описана выражением, полученным на основе анализа данных об энергозатратах на измельчение двух частиц:

$$S = S_m - (S_m - S_o)\exp(-k_o W),$$

где S, S_m, S_o – соответственно текущая, максимальная и начальная удельная поверхность измельченного порошка; k_o – константа скорости измельчения; W – энергия, сообщаемая единице объема разрушаемого тела (работа разрушения), пропорциональная затраченному времени. В ряде случаев это выражение соответствует опытным данным по измельчению порошков тугоплавких соединений в шаровых и вибрационных мельницах. Однако явления агрегации (объединения, слипания) частиц при измельчении и механохимические реакции часто осложняют диспергирование и делают его неоднозначным для прогнозирования. Кинетика диспергирования в значительной мере определяется природой материала. Так при длительном измельчении порошков никеля наблюдается немонотонное изменение удельной поверхности – ее уменьшение вследствие агрегации частиц. Для хрупкого вольфрама и карбида циркония увеличение удельной поверхности во времени описывается линейным законом; для карбида ниобия наблюдается затухание скорости диспергирования.

Наиболее эффективно диспергирование осуществляют в дезинтеграторах, аттриторах и других аппаратах [5, 6, 15, 35].

Аттриторные устройства представляют собой разновидность коллоидных мельниц (рис. 7.10,а). Мелющие тела находятся в вертикально расположенном неподвижном барабане, внутри которого со скоростью более 100 оборотов в минуту вращается вертикальная лопастная мешалка. Движение мелющих тел и истирание измельчаемого материала обеспечивают гребки на лопастях мешалки. Аттриторы просты по конструкции и удобны в эксплуатации, так как процесс измельчения ведут непрерывно. Измельчаемые порошки имеют более равномерное распределение частиц по размерам, чем при помоле обычными шаровыми мельницами, к тому же заданная дисперсность достигается в несколько раз быстрее.

Вибрационные мельницы отличаются созданием вибрации при размоле (рис. 7.10,б). Неуравновешенные массы вала при вращении вызывают круговые колебания корпуса мельницы с амплитудой 2–4 мм, траектория которых лежит в плоскости перпендикулярной оси вибратора. При этом мелющие тела и измельчаемый материал получают частые

импульсы от стенок корпуса, подскакивают, соударяются, вращаются, скользят по стенкам и падают с большой скоростью. Большое число импульсов в единицу времени и сложное движение системы частиц в барабане приводят к более интенсивному разрушению по сравнению с обычными мельницами.

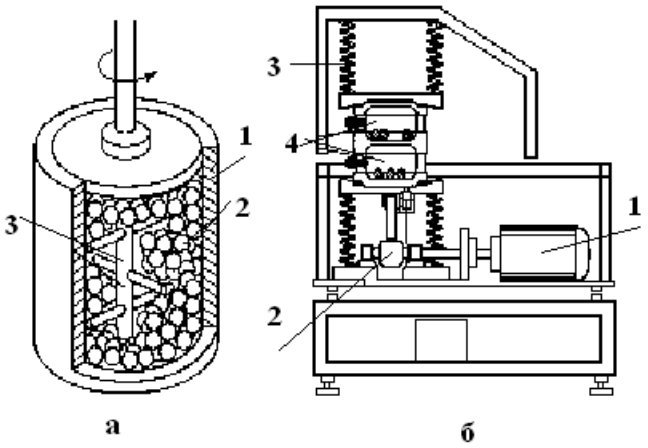


Рис. 7.10. Схема установок для измельчения:
а – аттритор (1 – корпус, 2 – шары, 3 – вращающаяся мешалка);
б – вибрационная мельница (1 – двигатель, 2 – вибратор, 3 – пружины,
4 – барабаны с шарами и измельчаемой шихтой) [1]

Измельчение происходит за счет **раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания и удара** или в результате комбинации этих действий. В порошках, молотых на вибрационных мельницах, много частиц округлой формы, так как высокая частота воздействий мелющих тел препятствует самозарастанию микротрещин. Режим усталостного разрушения и процесс измельчения в вибромельницах протекает значительно быстрее, чем в других диспергаторах. Для провоцирования хрупкого разрушения измельчение часто проводят в условиях низких температур.

Для получения нанопорошков ковких металлов используют **вихревые мельницы.** В них основные ударные и истирающие усилия возникают при соударении частиц самого измельчаемого материала. В рабочей камере вихревой мельницы пропеллеры расположены друг против друга и вращаются в противоположных направлениях при равных высоких скоростях ~ 3000 об/мин. Это аппарат непрерывного действия. Предварительно грубоизмельченный порошок из бункера подается в вихревой поток, создаваемый пропеллерами, в котором частицы сталкиваются друг с другом и измельчаются. Измельченные частицы с помощью газа носителя удаляют из рабочего пространства и направляются в приемную камеру, где происходит газодинамическая сепарация. Крупные частицы осаждаются на дно и вновь возвращаются в рабочую камеру на повторное диспергирование, а мелкие направляются в осадительную камеру и периодически выгружаются. Достоинством вихревых мельниц является на порядок более высокая чистота измельчаемого материала из-за отсутствия мелющих тел.

Струйные мельницы обеспечивают более тонкое измельчение материала действием струи сжатого газа (воздуха, инертного газа, азота или перегретого пара), поступающего в рабочую камеру со сверхзвуковой скоростью. Интенсивное измельчение в них достигается многократными соударениями участвующих в вихревом движении частиц измельчаемого материала. В струйных мельницах дробят керамику и металлы, полимеры и всевозможные композиции. Для более эффективного измельчения разработаны конструкции мельниц в жидких органических средах.

Степень измельчения материалов, дисперсность получаемых частиц зависит как от способа диспергирования, так и от природы измельчаемого материала. Например, средний

размер частиц хрупких оксидов вольфрама и молибдена достигает 5 нм, а металлическое железо дробится до размеров 10–20 нм.

Продолжительность измельчения во многом зависит от заданной степени дробления, природы материалов, мощности используемой установки и составляет от 1 до 300 часов.

На практике получение наноматериалов **механохимическим синтезом** используют аттриторы и вибрационные мельницы, при этом высокоэнергетическое диспергирование сочетается с образованием сплавов и соединений в результате химических реакций. Последние протекают либо за счет взаимодействия исходных порошков, либо в результате насыщения из газовой фазы, а также при различных смешанных вариантах. Образование соединений и сплавов в условиях механохимического синтеза связывают как с интенсивной генерацией новых поверхностей и глубоким перемешиванием (что обеспечивает интенсификацию диффузионных процессов), так и с разупорядочением кристаллической структуры реагентов (что является также весьма важным фактором при осуществлении процессов образования сплавов и соединений при температурах более низких, чем это необходимо для синтеза). Экзотермический характер многих реакций обусловливает самопроизвольное развитие процессов, что также может оказывать влияние на протекание механохимического синтеза.

Механическое диспергирование происходит с затратой внешней энергии, расходуемой на преодоление сил ковалентной, ионной или металлической связи, межмолекулярного взаимодействия при дроблении вещества. При этом измельчаемый материал получает до 10^2–10^3 кДж·г$^{-1}$ механической энергии.

Механизм диспергирования состоит в развитии деформаций в напряженном материале и разрушении его. При механическом размоле порошков неорганических кристаллов пластическая деформация развивается по дислокационному механизму и первоначально локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокаций. При достижении определенного уровня напряжений эти дислокации аннигилируют, объединяются и рекомбинируют в малоугловые границы, разделяющие отдельные зерна, захватывая атомы примесей. На этом этапе размола образуются частицы диаметром 20–30 нм, и их количество растет по мере истирания. В пластичных материалах межзеренные границы обычно формируются по механизму полигонизации. На следующем этапе размола ориентация отдельных кристаллитов друг относительно друга становится случайной вследствие скольжения по границам зерен (такой механизм типичен для металлов и сплавов с ОЦК-решеткой).

Механическое воздействие при размоле материала действует только в момент соударения частиц в реакторе, то есть **является импульсным. Механическое воздействие является также локальным**, так как происходит лишь в участках соприкосновения частиц.

Диспергирование может вызвать кратковременное возбуждение атомов и молекул в приповерхностном слое вещества. При механической обработке твердого тела в местах нарушения кристаллической структуры, по дефектам второго рода (границам зерен в поликристаллах, межблочным границам, дислокациям, плоскостям кристаллогафического сдвига, микропорам и кавернам) происходит разрушение и повышение дисперстности частиц вещества. В работах П.А. Ребиндера и Е.Д. Щукина [3–5] показано, что развитие микротрещин под действием внешних деформирующих сил происходит значительно легче при адсорбции поверхностно-активных веществ из дисперсионной среды. В этом состоит **расклинивающий эффект Ребиндера.**

Диспергирование жидкостей на отдельные капли проводят на специальных распылителях из отверстий или сопел капельным (низкие скорости истечения) и струйным методом (высокие скорости истечения, возможны импульсные режимы), а также испарением при высоких температурах и пониженных давлениях. Проводят диспергирование жидкостей гидравлическими форсунками (струйными, центробежными, ударно-струйными и др.). Акустические форсунки содержат дополнительно генераторы акустических колебаний (гидродинамические, магнитострикционные и пьезоэлектрические преобразователи).

7.3.2. Механическое воздействие на грубодисперсные среды

При **кавитационно–гидродинамическом диспергировании** грубодисперсных суспензий используется явление **кавитации** – образование в жидкости полостей (кавитационных пузырьков или каверн), заполненных газом, паром или их смесью, разрушающих поверхность твердого тела.

Гидродинамическая кавитация, то есть образование газовых микропузырьков, происходит в потоке суспензии при увеличении скорости движения [26]. Они возникают как в чистой жидкости при давлении в потоке примерно равном давлению насыщенного пара, так и в суспензии, содержащей гетерогенные частицы твердой фазы. Газовые микропузырьки в потоке образуются, растут и захлопываются, излучая ударную волну, называемую гидравлическим ударом. Если кавитационная камера захлопывается на поверхности частицы или обтекаемой поверхности, то происходит ее импульсное разрушение, как результат ударного воздействия, локального повышения температуры, почти вакуумного разрежения внутри пузырька на границе раздела фаз. Многократно повторяющиеся кавитационные эффекты (в течение $10^{-3} – 10^{-4}$ с при давлениях ~ 100 – 1000 МПа) на поверхности частиц приводят к их разрушению и повышению дисперсности. Однако нанодисперсные частицы склонны к агрегированию с образованием агломератов и агрегатов.

Ультразвуковое диспергированиеэффективно для твердых тел с низкой прочностью: смол, гипса, серы, графита. При периодическом чередовании сжатия и разрежения жидкости или газа с частотой колебаний выше 20000 $с^{-1}$ образуются ультразвуковые волны. В среде распространения ультразвуковых колебаний возникает локальное повышенное давление до десятков атмосфер и появляются кавитационные пузырьки, регулярно разрушающие границы раздела фаз.

При акустической кавитации в малом объеме возникают аномально высокая температура (до 3000 К) и давление (до 50–100 $МН/м^2$), а также происходят локальные нагрев и охлаждение (до 10^{10} К/с) с огромными скоростями. В условиях кавитации пузырьки становятся как бы нанореакторами. С использованием экстремальных условий внутри кавитационных пузырьков получено много нанокристаллических (аморфных) металлов, сплавов и тугоплавких соединений (например, наночастицы Fe, Ni, Co и их сплавов, Au и Cu, нанооксид ZrO_2 и др.).

Вибрационный метод получения наноматериалов основан на резонансной природе физических и химических явлений. Виброобработка с определенной частотой и амплитудой приводит к резонансным разрывам молекулярных и межмолекулярных химических связей и разрушению твердофазных материалов.

Виброобработка способствует диспергированию напряженных и дефектных материалов; она особенно эффективна в процессах гомогенизации многофазных систем.

7.3.3. Распыление расплавов

Другой способ получения наноструктурированных материалов состоит в охлаждении расплава металла с помощью высокоскоростного потока инертного газа (рис. 7.11), его еще называют газовой атомизацией. Суть метода заключается в том, что тонкая струя расплава подается в камеру, где разбивается на мелкие капли потоком сжатого инертного газа (или струей другой жидкости).

При взаимодействии струи газа с металлом кинетическая энергия газа передается расплаву, и образуются тонкодисперсные капли. Этот метод можно использовать для крупномасштабного производства наноструктурированных порошков, из которых методом горячего компактирования получают объемные материалы. Имеется много конструктивных вариантов метода.

Кристаллизация расплава с регулируемой скоростью – один из путей получения наноструктурированных материалов. Эта скорость должна быть порядка $10^4 – 10^6$ градуса в секунду.

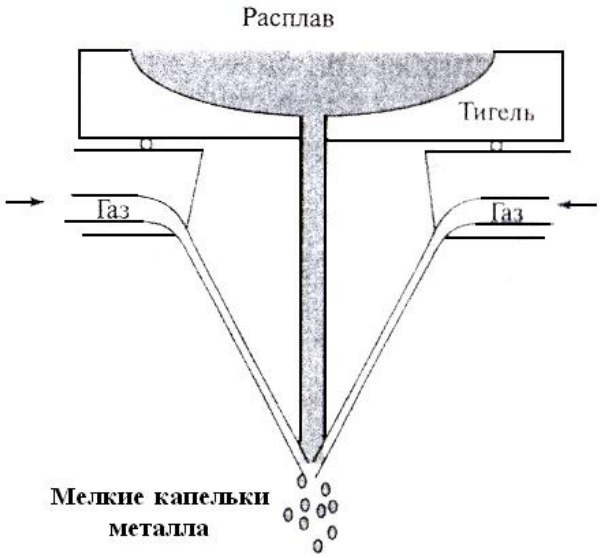


Рис. 7.11. Схема установки для получения капель металлических наночастиц газовой атомизацией [5]

Таким методом получают оптимальные структуры материалов для высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Ансамбли псевдомонокристаллических доменов, размер которых может достигать 0.5 – 5 см, являются основным мотивом микроструктуры в случае крупнокристаллической ВТСП–керамики, полученной из расплава. Каждый домен является агрегатом ламелей (размером 5–50 нм) фазы $RBa_2Cu_3O_z$. Пластинки-ламели ориентированы параллельно друг другу и разделены малоугловыми границами, что делает их проницаемыми для протекания тока. Микроструктура ВТСП–керамики, текстурированной с использованием расплавных методов, характеризуется существованием различных типов протяженных дефектов, таких как двойниковые границы, высокодисперсные включения несверхпроводящих фаз, дислокации, микро– и макротрещины, связанные с высокой хрупкостью фаз $RBa_2Cu_3O_z$. Таким образом, реальная структура ВТСП–керамики, полученной из расплава, может быть рассмотрена как система с ярко выраженными «коллективными» сверхпроводящими свойствами, являющимися результатом специфических механизмов кристаллизации [79].

7.3.4. Электрический взрыв проводника

Одним из вариантов получения наноразмерных частиц является электрический взрыв (electricexplosion) проводника при прохождении по нему мощного импульса электрического тока [29, 45, 63]. Суть явления состоит в следующем. Конденсатор емкостью 100 мкФ, заряженный до напряжения 300 В, эффективно, со взрывом, пережигает медную проволоку диаметром 150 мкм (из таких проволочек состоит обычный монтажный провод), и наночастицы металла разлетаются в реакционной камере. Более мощные взрывы возможны при коротком замыкании электрических сетей, а также при фокусировке мощного света лазера.

При прохождении мощного импульса электрического тока длительностью $10^{-5} – 10^{-7}$ с и плотностью $10^4 – 10^6$ А/мм^2 по проводнику происходит электрический взрыв проводника. Электрический взрыв представляет собой резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения большой энергии в малом объеме (диаметр проволоки около 0,1–1 мм). Электровзрыв сопровождается генерацией ударных волн и создает возможность быстрого нагрева металла со скоростью более 1 10^7 К/с до высоких температур Т > 10000 К. Способность электрически взрываемых проводников резко изменять свои свойства и эффективно преобразовывать первичную электрическую или магнитную энергию накопителей в другие виды энергии (тепловую энергию, энергию излучения образующейся плазмы, энергию ударных волн и др.) нашла свое применение в син-

тезе высокодисперсных порошков металлов и их соединений. На начальной стадии электровзрыва нагрев проводника сопровождается его линейным расширением с относительно небольшой скоростью 1–3 м/с. В момент взрыва в результате прохождения импульса тока металл перегревается до температуры выше температуры плавления. Расширение вещества взрываемого проводника происходит со скоростью до $5 \cdot 10^3$ м/с и перегретый металл взрывообразно диспергируется. Давление и температура во фронте возникающей ударной волны достигает несколько сотен Мпа (тысяч атмосфер) и порядка 10000 К. В результате конденсации в потоке быстро расширяющегося пара образуются частицы очень маленьких размеров. Регулируя условия взрыва, можно получать порошки с размером частиц от 100 ммк до 50 нм. Средний размер частиц монотонно убывает с ростом плотности тока и сокращением длительности импульса. Электровзрыв в инертной атмосфере позволяет получать порошки металлов и сплавов, а при введении в реактор дополнительных реагентов (воздух, смесь кислорода и инертного газа, азот, дистиллированная вода, декан $C_{10}H_{22}$, парафин, техническое масло) можно получить тонкодисперсные порошки оксидов, нитридов, карбидов или их смесей. Так электровзрывом в вакууме получается чистый порошок A1 (при синтезе на воздухе алюминий покрыт оксидной пленкой), в азоте получают нитрид алюминия, в воде – гидроксид или оксид алюминия, в декане – карбид алюминия, а в парафине – смесь карбидов алюминия.

Порошки алюминия со средним размером частиц 500 – 800 нм, полученные электровзрывом, обладают избыточной энергией 100–200 кДж/моль, а порошки серебра со средним размером частиц порядка 129 нм имеют избыточную энергию 40 – 80 кДж/моль (что в несколько раз больше теплоты плавления массивного образца металла). Распределение частиц по размерам их эффективных радиусов является логарифмически нормальным, максимум распределения лежит в области 10–500 нм. Так, порошки меди, полученные электровзрывом в инертном газе при давлении 200 Па, имеют максимум распределения по размерам, соответствующий ~ 20 нм, а порошки алюминия – ~ 50 нм. Частицы металлов имеют сферическую форму, а частицы нитридов имеют кристаллическую огранку [1].

7.3.5. Электроэрозия металлов

Для диспергирования металлов и сплавов можно использовать **электроэрозию.** Анодное растворение, распыление металла протекает внутри диэлектрической жидкости, продукты превращения которой покрывают поверхность образующихся наночастиц. В зависимости от условий проведения процесса, природы металла и среды диспергирования диаметр получаемых наночастиц обычно лежит в интервале 2.5 – 20 нм, но отдельные частицы могут иметь размеры до 100 нм.

С помощью метода электроэрозии были получены наночастицы со сложным составом для постоянных магнитов. Однако в этом случае наблюдается значительное взаимодействие образующихся наночастиц со средой диспергирования. Например, при использовании органических растворителей в качестве диэлектрической среды происходит науглероживание продукта, а при использовании расплавленной серы – образование сульфидов. Электроэрозия наблюдается при сварке стали под водой: в зоне сварки образуется красно–коричневое облако – коллоидный раствор – золь гидроксида железа (III).

Для синтеза значительных количеств небольших по размерам (1–2 нм) наночастиц с узким интервалом дисперсности применяют **электрохимическое диспергирование** [42, 44]. Так, для получения наночастиц кобальта используют стандартную электрохимическую ячейку, содержащую раствор галогенида тетраалкиламмония в спирте. При пропускании тока происходит растворение кобальтового анода и образование наночастиц кобальта в приэлектродном слое катода (стеклоуглерода). Средний размер частиц, образующихся при электрохимическом диспергировании, обратно пропорционален плотности тока. Коллоидный раствор наночастиц, возникший в результате электролиза, устойчив при хранении под аргоном в течение нескольких месяцев. При испарении растворителя происходит агрегирование наночастиц с образованием кристаллитов, которые легко разрушаются до ис-

ходного состояния. Электрохимическим методом были получены наночастицы γ–Fe_2O_3 с размерами частиц 3–8 нм, стабилизированные в катионных ПАВ.

Методы диспергированияметаллов путем **анодного растворения** давно известны. При этом, регулируя состав электролита, могут быть получены не только металлы, но и различные соединения. Так анодное растворение серебра в концентрированных щелочных растворах большими токами позволило получить наноразмерный оксид двухвалентного серебра [44] для катодных материалов химических источников тока. Анодным растворением A1 в растворе NH_4Br–NH_3 при 70°C и последующем прокаливании при 110°C в среде азота получен порошок A1N с размерами частиц 25 нм. Аналогично получен прекурсор $[Al(NH_2)_3NH]_n$, термическим разложением которого получается нитрид алюминия с размерами частиц 8 нм. Проблемой остается вопрос стабилизации наночастиц, получаемых анодным растворением металлов.

7.3.6. Электроконденсационный метод

Электроконденсационный метод Сведберга [40, 41] включает применение импульсного искрового высокочастотного разряда, возникающего между частицами металлического порошка в органической среде. Процесс диспергирования металла в этих условиях является конденсационным: под действием разряда происходит испарение металла и последующая конденсация паров в объеме растворителя. Размеры наночастиц стабилизируются в результате взаимодействия поверхностных атомов металла с органическими молекулами. Так получены устойчивые (сроком существования более 6 месяцев) золи наночастиц серебра со средним размером 1.5 нм в кислородсодержащих растворителях. Этот способ проще вакуумного испарения по аппаратурному исполнению.

7.3.7. Эрозия в управляемом термоядерном синтезе

Наноструктуры (наноразмерная пыль и наноструктурированные пленки) образуются в результате эрозии материалов, контактирующих с плазмой, в установках управляемого термоядерного синтеза [55]. Эрозия в установках типа токамак является источником потоков ионов, атомов, и микрочастиц, из которых образуются наноструктурированные пленки и частицы пыли размером от нескольких нанометров до нескольких десятков микрометров. Инжекция подобной пыли позволяет стабилизировать плазму. Пыль, инжектируемая в плазму, перерабатывается в частицы меньшего размера и пар, оседающие на поверхностях, обращенных к плазме. Частицы имеют фрактальную размерность и самоорганизуются в структуры решетчатого типа.

7.4. Методы испарения – конденсации вещества

Физические методы получения наноматериалов чрезвычайно разнообразны и могут быть разделены на высокотемпературные методы испарения – конденсации, а также кристаллизации – плавления [6, 26,56, 57].

Испарение – парообразование на свободной поверхности жидкости при температуре ниже температуры насыщения при данном давлении. Сублимация (возгонка) – это переход из твердого состояния вещества непосредственно в газообразное. В замкнутом пространстве испарение происходит при постоянной заданной температуре до тех пор, пока пространство над жидкостью (или твердым телом) не заполнится насыщенным паром.

При испарении молекулы вещества преодолевают силы молекулярного сцепления. Испарение в газовой фазе происходит медленнее, чем в вакууме. Вещества переходят в парообразное состояние в критических условиях путем:

– термического испарения,

– электронно–лучевого испарения,

– дугового разряда,

– ионного распыления,
– лазерного испарения со свободным расширением газа,
– охлаждения плазмы,
– механического распыления расплавов и расширения пара.

Конденсация процесс уплотнения, перехода из газообразного состояния в конденсированное – жидкое или твердое (вследствие его охлаждения или сжатия) [27].

Кристаллизация – процесс образования кристаллов из паров, растворов, из вещества в твердом (аморфном или другом кристаллическом состоянии), при химических реакциях или из электролитов в процессе электролиза.

Регулирование управляющих параметров протекания этих явлений (фазовых переходов) на различных стадиях позволяет получать разнообразные структуры, в том числе и наноструктуры. Главными управляющими параметрами процессов получения изолированных кластеров являются температура, концентрация, давление, разность электрических потенциалов между фазами, их отклонение от равновесных значений. Скорости протекания процессов кластерообразования, как правило, возрастают при увеличении отклонения от равновесия.

7.4.1. Получение кластерных пучков

Кластеры металлов, оксидов, углерода, инертных газов, малых молекул получают путем испарения с последующей конденсацией в атомных пучках или парах, а также в растворах. Формирование кластера может происходить за время, превышающее 10^{-13} с; этот процесс зависит в основном от кинетической энергии кластера, это очень маленький промежуток времени для опытного изучения процесса формирования кластера (так, например, для сравнения: время одной компьютерной операции 10^{-9} с).

Для получения изолированных (безлигандных) кластеров применяют методики атомных пучков со сверхзвуковыми источниками, в которых атомы образуются за счет испарения вещества при повышении температуры исходной среды или путем лазерной абляции с поверхности твердого тела [1, 2, 6, 17, 30–34, 48, 50]. Кластеры в газовой фазе формируются самопроизвольно за счет перепада давления и резкого охлаждения среды. Разделение кластеров по размерам(массам) осуществляется в масс-спектрометре, например по времени их пролета в базе спектрометра.

7.4.2. Испарение металлов в вакууме

Наночастицы можно синтезировать непосредственно из атомарного металла, образующегося при испарении порошкового образца. **Испарение металлов в вакууме путем высокочастотного индукционного нагрева** является источником атомного пара. Сосуд с металлом помещают внутри вакуумной камеры, а высоковольтная радиочастотная катушка огибает камеру, создавая индукционный нагрев выше температуры испарения металла, вплоть до плазменного состояния (рис. 7.12).

Затем в систему впускают гелий. Атомы гелия выступают в качестве зародышей конденсации атомов металла, и эти комплексы–кластеры диффундируют к холодному коллектору (температура 4 – 77 К), где завершается конденсация и образуются малые кластеры (димеры, тримеры) металла. При последующем нагреве системы выше температуры кипения инертного газа с целью его удаления происходит необратимый быстрый рост кластеров с формированием нано и субмикронных частиц. Для предотвращения роста кластеров, полученных вакуумным испарением, проводят последующую низкотемпературную (77 К) соконденсацию в избытке паров органического растворителя. Этот способ синтеза называют **методом дисперсий сольватированных атомов металла** (solvatedmetalatomdispersions, SMAD). Возможны различные варианты конденсации металлсодержащего пара: на вращающуюся поверхность диска, в органические жидкости, в структуру полимеров, которые способствуют стабилизации процессов агрегирования образующихся наночастиц.

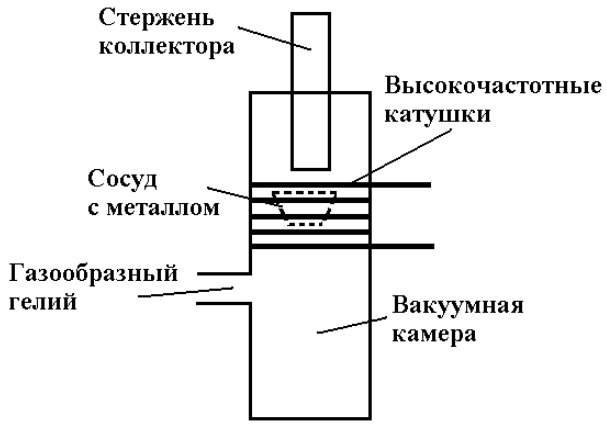


Рис. 7.12. Схема установки для получения кластеров путем индукционного нагрева металла [50]

Широкое распространение метода в прикладных целях ограничено сложностью оборудования и высокой стоимостью наночастиц.

7.4.3. Электродуговое испарение

Наиболее распространенным и относительно простым методом получения кластеров является возгонка и десублимация металлов в **электрической дуге**, горящей между металлическими (или другими) электродами в потоке инертного газа (чаще всего гелия) (рис. 7.13).

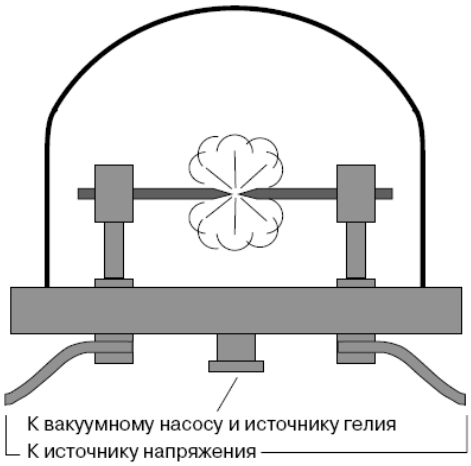


Рис. 7.13. Схема электродуговой установки для получения кластеров

Дуговой разряд – самостоятельный квазистационарный электрический разряд в газе, горящий практически при любых давлениях газа, превышающих 10^{-2} – 10^{-4} мм рт. ст. при постоянной или меняющейся с низкой частотой (до 10^3 Гц) разности потенциалов между электродами. Дуговой разряд отличается высокой плотностью тока на катоде (10^2 – 10^8 А/см^2) и низким катодным падением потенциала [27].

Известно множество разновидностей дугового разряда, которые существуют только при определенных граничных условиях. Обычно ток на катоде стянут в малое очень яркое пятно, беспорядочно мигрирующее по поверхности катода. Температура поверхности в пятне достигает величины температуры кипения или сублимации материала катода. Толщина слоя пятна меньше длины свободного пробега электрона. В зоне пятна создается высокая напряженность электрического поля у поверхности катода и возникает автоэлектронная эмиссия (взрывная электронная эмиссия), факельный вынос или плазменный катод. Непосредственно к зоне падения катодного потенциала примыкает положительный столб, простирающийся до анода. На аноде формируется яркое анодное пятно несколько большего диаметра, чем катодное. Нагретый до высокой температуры (4000 – 7000 К) и

ионизированный газ в столбе находится в состоянии плазмы. Таким образом, дуговой метод можно рассматривать как метод создания плазмы в электрической дуге.

Для получения кластеров металлов эффективной оказалась восстановительная смешанная среда инертного газа с водородом, например Ar – H_2. С одной стороны, водород растворяется в расплавленном металле и возрастает скорость испарения. С другой стороны, восстановительная среда препятствует агрегированию частиц металлов. Метод используется для получения нанопорошков Fe, Ni, Co, Cu и др., а также композитов Fe– Cu, Fe –Si. Электродуговой метод используется для получения тугоплавких металлов и неметаллов, в частности, фуллеренов и нанотрубок [75–78].

Разработаны различные вариации электродугового испарения, например импульсный вакуумно–дуговой метод, позволяющий получать существенно большие плотности плазмы.

7.4.4. Ионное распыление

Получение кластеров **при бомбардировке мишени быстрыми ионами** (с энергией порядка десятков КЭВ) основано на том, что столкновение быстрых ионов с поверхностью приводит к выбросу от поверхности атомов, молекул, различных осколков и кластеров. Они обычно заряжены, что позволяет их разделять по размерам и ускорять. Полученные кластеры имеют малые размеры и низкую плотность пучков, их температура близка к температуре испарения материала мишени [30–33].

Получение кластерных пучков из пара или газа основано на конденсации, когда давление пара или газа превышает давление насыщенного пара при данной температуре. При расширении пара формируют кластерный пучок. Для легко испаряемых материалов используют печь, в которой конденсированная фаза превращается в пар и далее пар вместе с буферным газом расширяется в вакуум, проходя через сопло. Охлаждение этой смеси в результате резкого расширения вызывает нуклеацию пара и образование кластеров. Метод обеспечивает получение достаточно интенсивных кластерных пучков, которые напыляют на подложку для получения тонких пленок. Метод эффективен для получения кластеров с малой энергией связи составляющих атомов.

Наряду с указанными методами получения кластеров используют всевозможные их комбинации.

Проходя через сопло (отверстие) газ или пар расширяется, в результате чего его температура и плотность заметно уменьшаются после сопла, а давление газа может превысить давление насыщенного пара при текущей температуре газа, тогда избыток газа может сконденсироваться в кластеры. Этот метод реализуется в определенной области давлений газа и параметров его расширения, что регулируется конструкционными параметрами установки.

7.4.5. Лазерное испарение

Лазер – оптический квантовый генератор, источник оптического когерентного излучения, отличающегося высокой направленностью и большой плотностью энергии. **Лазерный луч** высокой интенсивности падает на металлический стержень, вызывая **испарение атомов с поверхности** металла, которые затем уносятся потоком гелия через сопло (рис. 7.14). Расширение потока в вакууме приводит к его охлаждению и образованию кластеров атомов металла. Эти кластеры ионизируются ультрафиолетовым излучением и попадают на масс-спектрометр, регистрирующий массы, а, следовательно, размеры кластеров [30, 36, 64].

Для варьирования составов сплавов и композиционных соединений наночастиц используют различные газовые среды [36]. В работе [30] формирование кластеров проводили импульсным лазерным осаждением (ИЛО) металла на поверхность высокоориентированного графита ВОПГ (0001) при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума ($P \approx 5 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст.). Скорость осаждения составляла $(0.1–3.0) \cdot 10^{13}$ атомов·см^2 за импульс. Варьирование числа импульсов позволило формировать нанокластеры со средними размерами d = 1–10 нм.

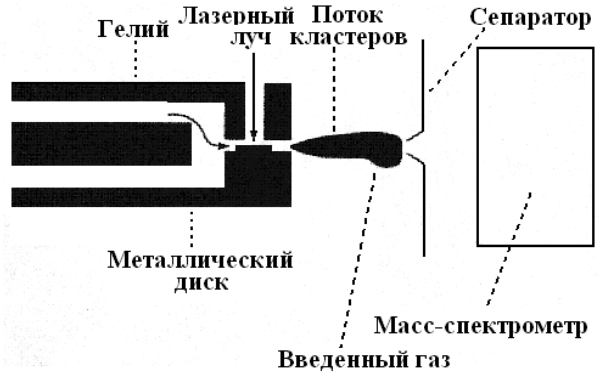


Рис. 7.14. Установка для получения наночастиц металлов методом лазерного испарения атомов с поверхности [50]

Принципиальная схема установки для получения труднолетучих кластеров, в частности углерода, приведена на рисунке 7.15.

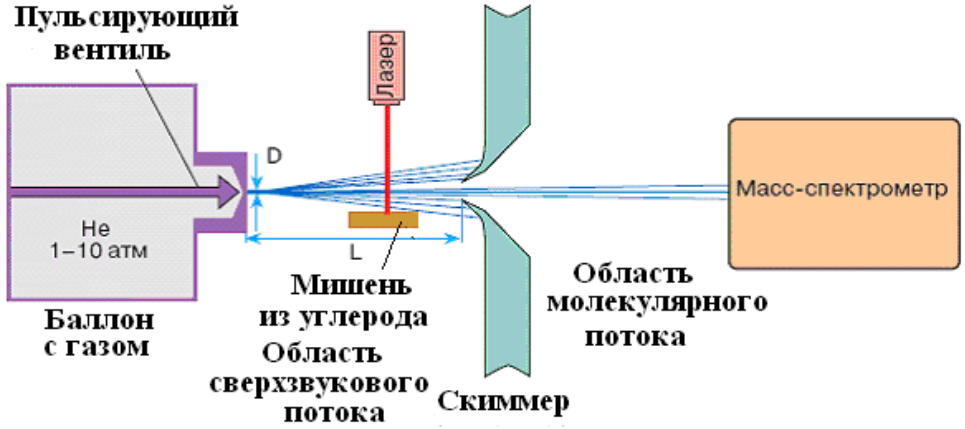


Рис. 7.15. Схема установки для получения и исследования кластеров труднолетучих соединений [50]

«Сердцем» экспериментальной установки служит источник сверхзвукового молекулярного пучка. Луч лазера фокусируется на вращающуюся в плоскости мишень из углерода (или другого термостойкого соединения) и испаряет струю углеродного пара, которая увлекается потоком гелия. Нагрев мишени проводят лазерным лучом в импульсном режиме (длительность импульсного нагрева составляет примерно 10 нс – 10^{-8} с, энергия импульса от 10 до 30 мДж). При этом в первый момент сгусток вещества, покидающий поверхность, представляет собой высокотемпературную плазму с плотностью частиц порядка 10^{20}–10^{21} в $см^3$. При испарении в вакуум плазма адиабатически расширяется, плотность ее быстро падает. Испаряемый материал захватывается потоком гелия, смешивается с ним и в результате охлаждается. Резервуар с инертным газом имеет пульсирующий вентиль, который подает газ в импульсном режиме (длительностью примерно 500 мкс). Охлаждение газа происходит за счет преобразования его тепловой энергии (энтальпии) в кинетическую энергию поступательного движения газа как целого, в виде газодинамической струи. Давление в баллоне с газом поддерживается постоянным в пределах от 1 до 10 атм. (давление в баллоне с газом позволяет регулировать температуру, степень кластеризации и размеры кластеров). Расширение газа в вакуум осуществляется через сопло, профиль которого определяет формирование газодинамической струи (длина свободного пробега кластеров много меньше диаметра струи, кластеры не сталкиваются друг с другом и находятся в свободном полете). Основными характеристиками газодинамической струи являются плотность (10^{14} – 10^{12} частиц/$см^3$), температура и скорость движения «частицы» струи. С увеличением расстояния от сопла кластеры приобретают все большую скорость поступательного движения. Нарастание скорости поступательного движения и падение температуры частиц газа прекращаются на некотором критическом расстоянии от соп-

ла (когда плотность становится меньше $10^{14} – 10^{12}$ частиц/см^3) и происходит изменение режима течения от газодинамического к молекулярному. На этом расстоянии устанавливают скиммер (сепаратор), который выделяет часть потока кластеров для масс–спектроскопического анализа.

При воздействии на металлическую поверхность лазерного пучка происходит испарение или **эрозия поверхности** и таким образом получают атомный газ или пар. Плотность металлических атомов вблизи поверхности примерно равна плотности насыщенных паров при температуре плавления ($0{,}64 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$ у титана при 1941 К, $0{,}005 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$ у циркония при 2128 К и $10 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$ у вольфрама при 3695 К). При создании неравновесных условий, например, при интенсивном сфокусированном лазерном воздействии, плотность металлических атомов может быть увеличена, создается поток атомов, который смешивается с потоком атомов буферного газа. После расширения смеси ее температура падает, и металлические атомы объединяются в кластеры. Лазерное излучение фокусируется в малое пятно на поверхности, в результате вблизи облучаемого пятна формируется газодинамический поток испаряемых атомов. Из-за высокой плотности испаряемых атомов из этого потока могут образоваться фрактальные агрегаты (связанные разреженные структуры). Лазерное испарение является импульсным, так как в противном случае, действуя на кластеры, лазерное излучение ведет к их распаду и нагреванию пучка, так что температура атомов возрастает и пучок распадается.

Недостатком лазерного метода является невысокий массоперенос металла и малый выход кластеров. Лазерный метод получения атомных кластеров используют для получения кластеров полупроводников, углерода, в том числе фуллеренов и нанотрубок [75–78].

7.4.6. Плазменный метод получения кластеров

Плазма – это частично или полностью ионизированный газ, образующийся в результате термической ионизации атомов или молекул при высоких температурах. Низкотемпературная (слабо ионизированная) плазма получается при температурах 2000 – 20000 К и диапазоне давлений $10^{-5} – 10^3$ МПа [27, 30–33, 37, 50].

Генератор плазмы (**электродуговой, высокочастотный или сверхвысокочастотный плазмотрон,** рис. 7.16*)* небольшой мощности (1 кВт) создает поток дуговой плазмы в буферном газе (это аргон при давлении 1 атм и температуре в несколько тысяч градусов). Узкий поток металлсодержащих молекул в виде жидкой струи вводят в этот поток в область вблизи его центра. Они распадаются в плазме, и образующиеся металлические атомы объединяются в кластеры. Растущие кластеры остаются в центре потока плазмы из-за малой подвижности, а другие атомы неметалла распространяются по всему объему, занимаемому буферным газом. Концентрация кластеров металла невелика, так как введение больших количеств нарушает плазменный поток вследствие поглощения энергии для разрушения металлсодержащих молекул.

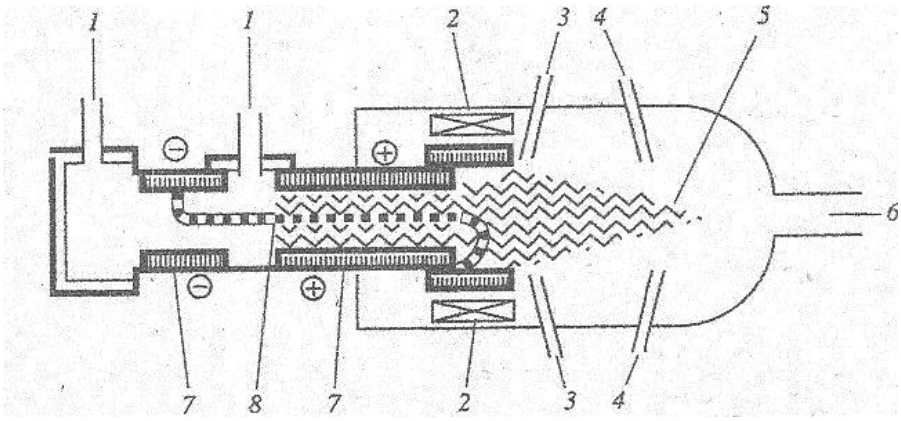


Рис. 7.16. Схема реактора с электродуговым плазмотроном [1]

Эффективно использование импульсных источников плазмы [36]. У импульсных источников плазмы электрическая энергия в течение короткого времени выделяется в разрядном пространстве, преобразуясь в энергию плазмы. Плазма нагревается импульсами тока, достигающими 10^6–10^7 А/см^2, до температуры (3–5)·10^4 К. В импульсных источниках возможно регулирование времени воздействия плазмы на объект от долей до сотен микросекунд.

Реактор включает следующие основные узлы: электроды 7, патрубки 1 для входа плазмообразующего газа, катушки электромагнитов 2 для поддержания плазменной дуги, патрубки 3 для ввода реагентов, устройства ввода холодного газа 4, приемное устройство продуктов синтеза 6; образующийся между электродами столб дуги 8 формирует поток плазмы 5 (при этом в реакторе достигается температура 1200 – 4500 К).

Плазменный метод используют для получения кластеров с высокой энергией связи атомов, поскольку высокая температура плазмы и присутствие в ней активных атомных частиц с достаточно высокой энергией ведет к разрушению кластеров с малой энергией связи атомов. Тем самым плазменный метод получения кластеров дополняет другие методы образования кластерных пучков.

В настоящее время однородная конденсация газа при его расширении в процессе истечения из сопла является наиболее распространенным методом получения кластеров. Процесс формирования кластеров в сопловых источниках сильно зависит от формы сопла. Определяющим фактором на дисперсность кластеров является градиент температуры охлаждения. Конденсация диспергируемого вещества в плазме производится потоком газа охладителя и охлаждающими поверхностями. При градиенте температур 10^5К/с получаются порошки тугоплавких металлов с размерами частиц 5–100 нм.

7.3.7. Магнетронное испарение

Магнетрон – многорезонаторный прибор для генерации электромагнитных колебаний сверхвысокой частоты, основанный на **взаимодействии электронов, движущихся в магнитном поле по криволинейным траекториям, с возбуждаемым магнитным полем** (рис. 7.17)[17, 27, 46]. Магнетронное испарение эффективно для получения относительно небольших количеств вещества. Этим высокоэнергетическим методом получают как порошкообразные, так и пленочные наноматериалы [17, 46].

Магнетронное напыление весьма универсально, его можно применять не только для металлических, но и для неметаллических мишеней (и, следовательно, для получения соответствующих пленок). При магнетронном напылении температуры подложек невелики (менее 100–200°С), что расширяет возможности получения наноструктурных пленок с небольшим размером зерен и аморфных пленок. Однако скорости напыления в несколько раз ниже, чем в случае дуговых методов.

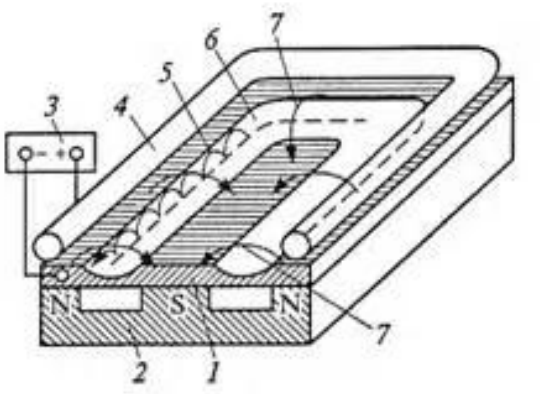


Рис. 7.17. Схема установки магнетронного распыления [1]:
1 – катод-мишень; 2 – постоянный магнит; 3 – источник питания; 4 – анод;
5 – траектории движения электронов; 6 – зона (дорожка) распыления;
7 – силовые линии напряженности магнитного поля

Вариации метода магнетронного испарения веществ в сочетании с химическими превращениями в газовой фазе (CVD) позволили получить сверхтвердые нанокомпозиционные покрытия, которые оказались тверже алмаза [46].

Важнейшую роль при использовании метода магнетронного испарения играют последующие режимы охлаждения наноматериалов. Разработано большое разнообразие методов магнетронного испарении и распыления (высокочастотное, импульсное, на постоянном токе и др.) [54].

7.4.8. Левитационно-струйный метод

Левитационно–струйный метод конденсационного получения металлов и сплавов считается одним из перспективных способов получения наночастиц и ультрадисперсных частиц [38, 39]. Суть метода заключается в следующем: капля металла, бесконтактно подвешенная в поле противоточного электромагнитного индуктора и нагреваемая этим полем, обдувается потоком инертного газа, вследствие чего происходит быстрое охлаждение паров металла, образование зародышей конденсированной фазы, рост частиц за счет конденсации на них паров металла и взаимной коалесценции. Образовавшийся аэрозоль выносится из зоны конденсации потоком инертного газа и улавливается фильтром. Непрерывность процесса достигается путем постоянной подпитки испаряющейся капли с помощью проволоки соответствующего металла, причем скорость испарения металла из капли задается скоростью подачи проволоки. Частицы порошков имеют преимущественно сферическую форму, а их средние размеры можно регулировать изменением условий получения. Отсутствие контакта испаряемой капли со стенками обеспечивает чистоту получаемого продукта. Для получения нанометрового диапазона частиц необходимо поддерживать низкое давление в системе.

7.5. Фазовые превращения и получение нанокомпозитов

Для получения наноструктурированных композиционных материалов, используют методы формирования наноструктуры путем особых режимов охлаждения расплавов или растворов, а также процессов рекристаллизации в твердофазном состоянии. Некоторые способы известны с древних времен, а некоторые разработаны на основе новейших технологических приемов.

7.5.1. Кристаллизация жидкостей и аморфных тел

Практически все твердые тела – минералы, природные геологические вещества на поверхности земной коры, биологические структуры (ДНК и белки), синтетические молекулярные соединения, сплавы, неорганические соединения и миллионы органических соединений – являются кристаллическими [53, 56, 57].

Кристаллическое вещество может образовываться путем фазовых переходов из паров, растворов, расплавов, из стеклообразного (аморфного) состояния или же путем перекристаллизации другой кристаллической фазы. Переход в кристаллическое состояние в результате фазового перехода первого рода происходит при строго определенной температуре кристаллизации. Процесс кристаллизации всегда осуществляется в два этапа независимо от исходного фазового состояния. Первый этап – это **возникновение зародыша–кластера** кристаллической фазы, способного к дальнейшему росту. Второй этап – дальнейший **рост зародыша.**

Экспериментальным условием возникновения зародыша, способного к дальнейшему росту, является **переохлаждение или пересыщение.**

Для того чтобы в метастабильной фазе началась кристаллизация, нужно затратить работу на создание зародыша. Эта работа, соответствующая энергии активации зародыша новой фазы, зависит от числа частиц (атомов, молекул или ионов), из которых слагается зародыш–кластер. При некотором значении числа атомов достигается критическая вели-

чина зародыша, после чего он может расти спонтанно. Вероятность образования зародышей зависит от степени охлаждения (или пересыщения): если эта степень незначительна, то вероятность зарождения новой фазы крайне мала (например, стекла или аморфные минералы). Процесс зарождения зародыша–кластера следует рассматривать как стремление к уменьшению энергии системы.

Если зародыш уже есть, дальше происходит спонтанное отложение вещества на нем, растут и развиваются отдельные грани, образующие кристаллический многогранник (такие процессы происходят обычно при выращивании монокристаллов). Элементарный процесс присоединения единичных атомов, молекул или ионов к поверхности кристалла в молекулярно-кинетической теории роста кристаллов рассматривается как работа «повторяемого шага».

Процесс образования кристалла в растворах происходит в результате адсорбции атомов на поверхности, диффузии по поверхности и выбора своего места – упорядоченного расположения в определенной кристаллографической плоскости или ступеньке кристаллической структуры зародыша. Известные теории роста кристаллов (Косселя–Странского) описывают дальнейший рост кристаллов из зародышей на отдельных гранях, дефектах, местах выхода дислокаций. Наиболее легко нарастают грани путем спирально-слоистого роста в местах выхода винтовых дислокаций.

Компактные наноструктуры можно получить **очень быстрым охлаждением расплавов.** Для этого расплавы чистых металлов или сплавов охлаждают со скоростью $\geq 10^6$ $К^{-1}$, что практически достигается путем распыления расплава на поверхности вращающегося диска или барабана, так называемое **спиннингование**. На рис. 7.18 приведена схема подобного процесса. Обычно металл расплавляют с помощью радиочастотных нагревательных катушек и выдавливают через форсунку с образованием потока жидкости. Этот поток непрерывно набрызгивается на охлаждаемый изнутри металлический барабан, вращающийся в атмосфере инертного газа. В таком процессе образуются полосы или ленты толщиной от 10 до 100 микрон. На структуру материала влияют размер форсунки, расстояние от форсунки до барабана, давление расплава в форсунке и скорость вращения металлического барабана.

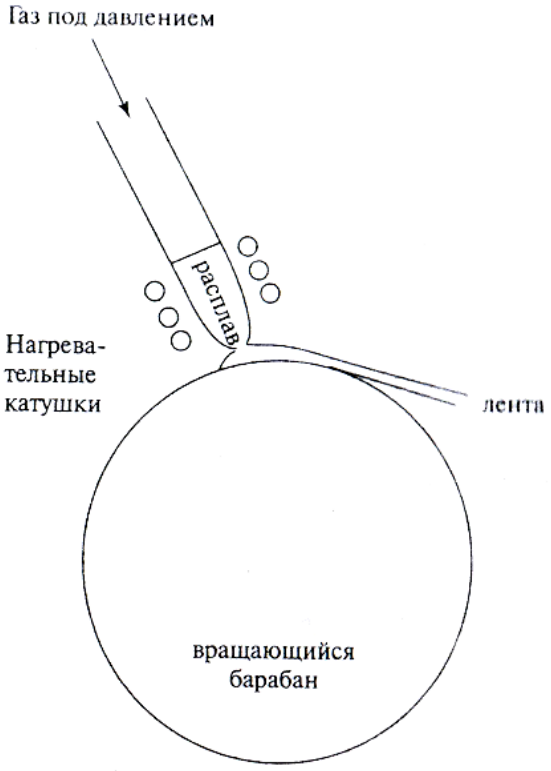


Рис. 7.18. Схема установки для получения наноструктурированного материала посредством быстрого охлаждения и отвердевания расплава на холодном вращающемся барабане [6]

Полученный данным способом сплав Al–Y–Ni–Fe, состоящий из 10–30 нанометровых бездефектных частиц алюминия, встроенных в аморфную матрицу, имеет напряжение на разрыв более 1.2 ГПа.

Для создания заданной наноструктуры образцы аморфного сплава отжигают в таких условиях, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой. Например, аморфный магнитожесткий сплав $Fe_{90}Zr_7B_3$ получают спиннингованием, отжигом при 673 К в течении 2 ч., а для формирования нанокристаллической структуры дополнительно отжигают при 873 К в вакууме (10^{-5} Па) в течение 1 ч. Размер выделившихся в аморфной матрице зерен кристаллической объемноцентрированной фазы α–Fe(Zr) составил ~ 10 нм.

Кристаллизацию аморфных сплавов используют для получения нанокристаллических ферромагнитных сплавов на основе Fe–Cu–M–Si–B (M = Nb, Ta, W, Mo, Zr) с очень низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью (магнитомягких материалов). Магнитные свойства тонких пленок сплава Fe–Ni улучшаются с уменьшением магнитокристаллической анизотропии, что достигается уменьшением размеров зерен и приводит к увеличению числа зерен участвующих в обменном взаимодействии в тонких магнитных пленках.

Следует отметить, что методом кристаллизации аморфных сплавов наночастицы получаются лишь у некоторых составов, содержащих тугоплавкие компоненты d–элементов IV–VII групп. Так при кристаллизации сплавов Fe–Cu–Nb–Si–B при 700–900 К получена система с однородной нанокристаллической структурой. В аморфной матрице этого сплава равномерно распределены наночастицы ОЦК–фазы α–Fe(Si) размером ~ 10 нм и кластеры меди размером < 1нм. Если аморфный сплав Fe–Cu–Nb–Si–B подвергнуть предварительной деформации прокаткой (перед кристаллизационным отжигом), то размер наночастиц α–Fe(Si) уменьшается до ~ 5 нм. Метод может быть эффективно использован для получения беспористых материалов, пленочных и объемных наноструктур. Однако метод может быть использован только для тех веществ, которые доступны аморфизации.

7.5.2. Циклическая термообработка

Измельчения материала можно достичь путем многократного чередования процессов нагревания до температур пластического состояния (она составляет примерно 0,3 – 0,6 $T_{пл.}$) и охлаждения до низких температур, (например, жидкого азота – 168°С). С древних времен этот метод известен как ковка металлов [6, 15]. Возникающие температурные напряжения растяжения и сжатия приводят к разрушению структуры твердых тел на всех уровнях: областей когерентного рассеяния, частиц, агрегатов частиц и монокристаллов. Регулирование режимами термообработки позволяет получать заданные наноструктуры. Так, при циклической термообработке аустенитных сплавов происходит обратимое α–γ–α мартенситное превращение, которое приводит к появлению множественных разориентировок кристаллитов в каждом исходном зерне и достигается измельчение до 10 – 20 нм.

7.5.3. Интенсивная пластическая деформация

Еще одним методом получения компактных наноматериалов является интенсивная пластическая деформация [6, 10, 62]. Суть этого метода состоит в различном механическом воздействии на объемные материалы, которое вызывает формирование сильно деформированной, фрагментированной и разориентированной структуры с признаками рекристаллизационного аморфного состояния (рис. 7.19). К методам **интенсивной пластической деформации** относятся следующие воздействия:

– кручение под высоким давлением;
– равноканальное угловое прессование (РКУ–прессование);
– равноканальная угловая вытяжка (РКУ–вытяжка);
– всесторонняя ковка;

– квазигидростатическое давление;

– прокатка.

Наноразмерные зерна получаются при многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов. При использовании интенсивной пластической деформации одновременно с уменьшением среднего размера наночастиц массивные образцы получаются практически беспористыми, чего не удается достичь компактированием порошков. В случае **кручения под высоким давлением** в образцах дискообразной формы создается **деформация сдвига**. Процесс проводят как при комнатной температуре, так и при температурах до 0.4 $T_{пл}$.

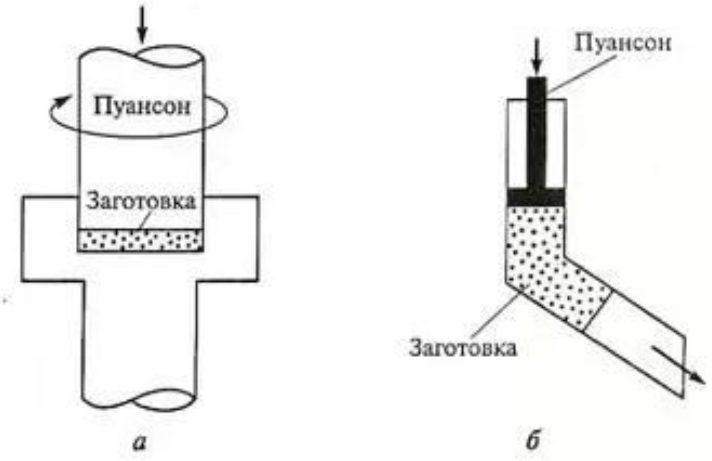


Рис. 7.19. Интенсивная пластическая деформация кручением под высоким давлением(слева), и интенсивная пластическая деформация РКУ прессованием [1]

Существенное измельчение структуры наблюдается уже после деформации на полоборота. После нескольких оборотов структура образца измельчается и оказывается однородной по всему объему. Размеры зерен полученного материала зависят от природы исходного сплава, степени его исходной деформируемости и температуры процесса деформации. Так, например, алюминиевые сплавы Al–Cu–Mg и Al–Mg–Sc измельчаются до 50 нм.

Наиболее однородная структура формируется при стационарном деформировании по схеме простого сдвига в методе **равноканального углового прессования**. Сущность метода состоит в **продавливании материала через два пересекающихся под углом 90 – 150° канала** равного поперечного сечения. Многократная циклическая обработка материала по этой схеме обеспечивает сверхвысокие интенсивности деформации. Например, медь выдерживает 16 таких проходов, а сплав Al–Cu–Mg разрушается уже после троекратной деформации. Однократный процесс происходит примерно за 10 с. Размеры зерен при такой обработке составляют от 100 до 300 нм в зависимости от природы деформируемого сплава.

Метод **всесторонней ковки** заключается в использовании многократного повторения операций свободной ковки: осадка–протяжка со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия. Процесс ведут при температурах пластического состояния материалов, примерно 0.3 – 0.6 $T_{пл}$. **Ковка** металлов – самый старый способ[1] получения высокопрочных и твердых нанокристаллических металлических изделий – мечей, ножей, кинжалов, серпов, плугов и т.д.

[1]Дамасские клинки и заготовки для них – крицы готовили следующим образом. Кузнец сваривал и много раз проковывал чередующиеся слои высоко и низкоуглеродистой стали, при этом на поверхности металла появлялся разнообразный фактурный узор. Чтобы клинок обладал высокими рубяще-режущими свойствами, надо использовать очень твердую сталь, но она хрупкая. А чтобы клинок был прочным, его надо ковать из мягкой стали, но тогда меч будет тупым. Японские мастера стали ковать полосы меча из слоев стали разной твердости. Считалось, что клинок тем лучше, чем больше слоев. Такие мечи ковали несколько месяцев и стоили целое состояние.

В совокупности с пластической деформацией используется отжиг. **Отжиг – термообработка** нанокристаллических материалов – приводит к эволюции их микроструктуры. На первом этапе в результате отжига при температуре, составляющей примерно одну треть от температуры плавления, происходит релаксация напряжений, переход границ зерен из неравновесного в более равновесное состояние и незначительный их рост. На втором этапе дальнейшее повышение температуры отжига (или увеличение его продолжительности) вызывают собирательную рекристаллизацию – укрупнение зерен.

Метод интенсивной пластической деформации использован для получения нано– и субмикрокристаллической структуры металлов Cu, Pd, Fe, Ni, Co и сплавов на основе алюминия, магния, а также для соединений с большой хрупкостью. Следует отметить, что при одинаковых условиях деформации размеры частиц в хрупких материалах меньше, чем в металлах.

Достоинствами методов пластической деформации является возможность получения массивных образцов наноструктур в одну стадию. К недостаткам метода следует отнести небольшой размер образцов (20 – 100 мм) и необходимость использования сложного дорогостоящего оборудования.

7.5.4. Упорядочение структуры нестехиометрических соединений

Наноразмерные материалы могут быть получены в процессе фазовых превращений твердых тел нестехиометрического состава.

Так наиболее тугоплавкие и твердые из известных материалов (кроме алмаза и боразона) карбиды d–элементов IV, V и VI групп таблицы Менделеева являются нестехиометрическими соединениями. При понижении температуры синтезированных нестехиометрических карбидов (1400–1800 К) ниже 1300 К происходят фазовые переходы первого рода типа порядок – беспорядок, сопровождающиеся скачкообразным изменением объема и образованием упорядоченных фаз со сложными сверхструктурами. Процесс атомно-вакансионного упорядочения является диффузионным, поэтому превращение происходит в течение определенного времени в зависимости от температуры. При быстром охлаждении процесс упорядочения не успевает закончиться, и нестехиометрический карбид остается в метастабильном неупорядоченном состоянии. Из-за различия параметров решеток неупорядоченной и упорядоченной фаз в образце возникают напряжения, которые могут привести к растрескиванию кристаллитов по границам раздела этих фаз. Изменяя температурные и временные режимы процессов охлаждения нестехиометрических фаз, выбирают оптимальные условия формирования наноструктур.

Впервые формирование наноструктуры с помощью атомно-вакансионного упорядочения нестехиометрических соединений было реализовано в карбиде ванадия $VC_{0,875}$. Этот карбид представляет собой сильно нестехиометрическое соединение и в неупорядоченном состоянии содержит в неметаллической подрешетке до 50% структурных вакансий. При понижении температуры высокотемпературная структура становится неустойчивой, и в нестехиометрическом материале происходит фазовый переход порядок–беспорядок, приводящий к образованию упорядоченных фаз со сложными сверхструктурами. Регулируя скорости процессов упорядочения структуры изменением режимов охлаждения, получают различные наноструктуры.

На рис. 7.20 представлен снимок рельефа поверхности структуры нестехиометрического карбида ванадия $VC_{0.875}$, полученного карботермическим восстановлением пентаоксида ванадия с последующим охлаждением его до комнатной температуры. Частицы этого вещества имеют форму искривленных коралловидных лепестков-дисков диаметром 400–600 нм и толщиной ~ 15–20 нм. Морфология частиц карбида ванадия может быть следствием растрескивания напряженных зерен (размерами 0.5–1 мкм) по границам раздела неупорядоченной и упорядоченной фаз, из-за различия объемов фаз.

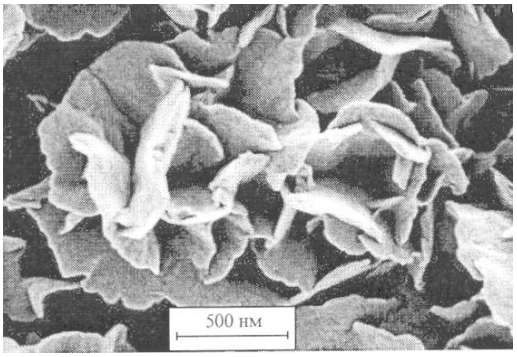


Рис. 7.20. Морфология наночастиц карбида ванадия $VC_{0.875}$ [8]

Превращения порядок–беспорядок, происходящие с изменением объема, могут быть использованы для формирования наноструктурного состояния не только в сильно нестехиометрических соединениях, но и в твердых растворах замещения.

Для создания наноструктуры в компактных веществах используют также полиморфные фазовые превращения.

7.5.5. Ионная имплантация

Получить наноструктурированные материалы можно облучением вещества высокоэнергетическими частицами, например, потоком ионов [30– 32].

Ионная имплантация– внедрение посторонних ионов внутрь твердого тела **бомбардировкой его поверхности пучком быстрых заряженных ионов.** Средняя глубина проникновения ионов в мишень тем больше, чем больше энергия ионов (ионы с энергией $E_и$~ 10 – 100 кэВ проникают на глубину 10 – 1000 нм). При этом происходит каналирование ионов, скользящих вдоль атомов, образующих на своем пути «трубки» – полости, каналы в твердом теле (рис. 7.21). При бомбардировке монокристаллов глубина проникновения ионов вдоль определенных кристаллографических осей может быть во много раз больше, чем в других направлениях. **Каналирование**– движение ионов вдоль «каналов», образованных параллельными рядами атомов. Частицы испытывают скользящие столкновения (импульс почти не меняется) с рядами атомов, удерживающихся в этих каналах. Если траектория частицы заключена между двумя атомными плоскостями, то имеет место плоскостное каналирование. При аксиальном каналировании имплантируемая частица движется между соседними атомными рядами или цепочками. Электронная плотность в каналах меньше, чем в среднем в кристалле и длина пробега частиц значительно больше, чем вне его. Частицы могут выходить из канала в результате рассеяния на структурных дефектах решетки.

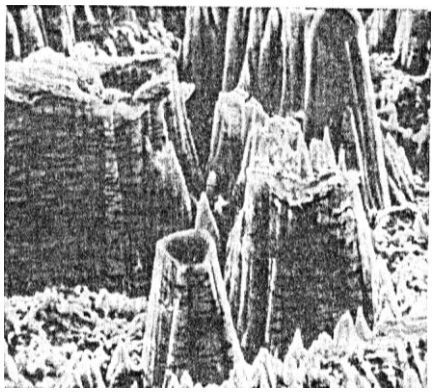


Рис. 7.21. Снимок поверхности меди после ионной имплантации, снятый в растровом электронном микроскопе [27]

При очень интенсивной бомбардировке ионному внедрению препятствует катодное распыление мишени, а также диффузия внедренных ионов к поверхности и их выделение с поверхности (ионно-ионная эмиссия).

При ионно-лучевой обработке выбивание атомов мишени происходит за счет бомбардировки ее поверхности ионными пучками. На рис. 7.22 приведена схема установки бинарного ионно-стимулированного осаждения нитридных пленок. Металлические ионы образуются при бомбардировке металлической мишени ионами инертных газов или азота из источника 3, а источник 2 используется для бомбардировки непосредственно пленки

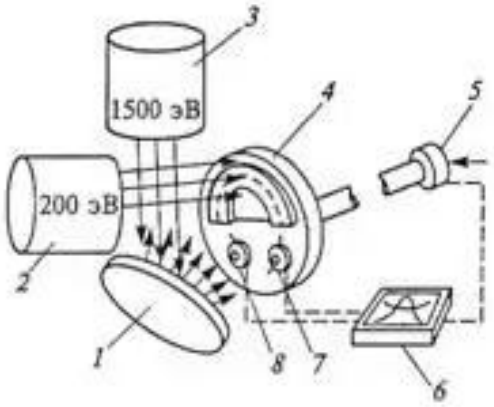


Рис. 7.22. Схема установки бинарного ионно-стимулированного осаждения нитридных пленок [1]:
1 – мишень (Ti, Zr, Hf); 2 – источник ионов аргона, ксенона, неона или азота для подложки;
3 – источник тех же ионов для мишени; 4 – подложка; 5 – механизм вращения; 6 – фиксатор координат;
7 – счетчик плотности тока; 8 – счетчик скорости осаждения

Облучение ионами Kr^+ с энергией 1,5 МэВ при температуре 500 – 700°С аустенитных сталей Х15Н15М3Т1 позволяет получить наноструктуры с размерами зерен 20 – 85 нм. Разработаны вариации метода, например, ионно-стимулированное осаждение (IBAD) [27, 48, 50].

Наноструктуры (квантовые точки и квантовые проволоки) $CoSi_2$ формируются на поверхности кремния при ионной имплантации Co^+. Они используются в микроэлектронике и в перспективе – в наноэлектронике. Происходит самоорганизация структуры в зоне проникновения имплантированных ионов с образованием параллельно расположенных линейных структур, состоящих из дисилицида кобальта, которые рассматривают как систему квантовых проволок.

Получены наноструктуры кремния, в который имплантированы ионы металлов Ti, Cr, Mn, Ni, Mo, Pd, W, Pt. Таким образом, ионная имплантация – эффективный технологический метод для нанотехнологий.

7.5.6. Радиационное облучение

Для придания материалам наноразмерных структур и заданных свойств используют **дозированное радиационное облучение**. При облучении твердых тел потоками частиц и жестким электромагнитным (гамма- и рентгеновским) излучением возникают структурные повреждения (или происходит даже полное разрушение структуры). При облучении быстрыми частицами (нейтронами, протонами с энергией в десятки МэВ), энергия, сообщаемая смещаемым атомам, может достигать десятков КэВ, в несколько сотен и тысяч раз превышать пороговую энергию дефектообразования. Ускоряемые смещенные атомы, двигаясь в плотной среде, ионизируют атомы вдоль своей траектории и образуют каскад смещений. Движущиеся частицы высокой энергии вдоль пути пробега выбивают из кристаллической решетки атомы или осколки ядер, вызывают быстрый (за 10^{-10}–10^{-11} с) разогрев вещества до тысячи К и столь же быстрое охлаждение. В результате этих процессов образуются многоточечные протяженные дефекты типа «клиньев смещения».

Наблюдается **смещение частиц** из положений равновесия: первичное (в результате столкновения с заряженными частицами) и вторичное (первичный процесс приводит к выбрасыванию возбужденного иона из его положения равновесия в решетке). Кроме того, возможно образование продуктов ядерных реакций (появление новых атомов).

Радиационные дефекты способны изменять объемные и поверхностные свойства материалов.

При радиационном воздействии на кристаллические структуры наблюдаются фазовые преобразования аморфизации–кристаллизации, сопровождающиеся самоорганизацией структуры, формированием кластерных систем.

Облучение полимеров сопровождается разрывами химических связей в молекулах, образованием химически активных свободных радикалов. В некоторых случаях происходит разрушение полимерных материалов до нанопорошкообразного состояния.

Формирование дефектной наноразмерной структуры в результате радиационного облучения в определенных дозах приводит к повышению твердости, прочности, упругих коэффициентов, скалывающего напряжения и других свойств (эффекты радиационного упрочнения) [27, 57].

7.5.7. Компактирование наночастиц

Одним из методов получения изделий с наноразмерной структурой является консолидация или компактирование нанопорошков, полученных любым известным способом.

Организация кластеров в конденсированную наносистему во многом определяется способами их получения. Формирование наноструктуры из отдельных кластеров возможно путем компактирования или наноструктурирования массивного твердого тела. Эти способы имеют большое значение для создания наноматериалов на основе металлов, сплавов, оксидов, керамик и т.д.

Наиболее распространенные методы получения компактных материалов из порошков – **статическое прессование и спекание**, однако для наноматериалов эти способы мало эффективны [2, 6, 7, 11, 14].

Например, рассмотрим способ изготовления наноструктурированного сплава CuFe. Смесь медного и железного порошков в соотношении Fe:Cu – 85:15 перемалывают в шаровой мельнице 15 часов при комнатной температуре, затем смесь уплотняют в пресс-формах из карбида вольфрама 24 часа под давлением 1 Гпа. Далее прессовку подвергают горячему обжиму 30 минут при температуре около 400^{o}C и давлении 870 МПа. Окончательная плотность материала составляет 99/2% от теоретической. Размер зерен в таком материале составляет 15–75 нм. Предел прочности такого компактированного наноразмерного сплава примерно в 5 раз превышает предел прочности сплава, содержащего зерна размерами 50–150 мкм.

Чем меньше размеры наночастиц, тем меньше степень уплотнения образцов при стационарных методах прессования. Нанопорошки даже при высоком давлении прессования (> 1 ГПА) уплотняются незначительно из-за развитой поверхности и высокой адгезии, значительной роли сил межчастичного взаимодействия; чем больше поверхность прессуемых наночастиц, тем хуже прессуемость. Остаточная пористость нанопорошков TiN и Si_3N_4, спрессованных при 7–9 ГПА, более 10–15%. Спекание порошков происходит при высоких температурах и сопровождается интенсивной рекристаллизацией, при этом исчезает наноструктура.

Метод получения компактных плотных нанокристаллических материалов Гляйтера включает следующие процессы: конденсацию наночастиц в атмосфере разряженного инертного газа, осаждение наночастиц на холодную поверхность вращающегося цилиндра, и соскребание наночастиц с поверхности цилиндра в коллектор [7]. После откачки инертного газа из камеры проводят сначала предварительное (под давлением ~ 1 ГПа), а затем окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического порошка. При этом плотность образцов составляет 70 – 90 % от теоретической плотности

материала. Полученные таким образом компактные наноматериалы содержат частицы от 1–2 нм до 80–100 нм. Контакт веществ с окружающей средой при синтезе нанопорошков и их прессовании исключен, поэтому удается избежать загрязнения компактных нанокристаллических образцов.

В настоящее время для консолидации нанопорошков с сохранением наноструктуры материалов используют импульсные высокоэнергетические методы прессования, обеспечивающие плотность компакта, близкую к плотности монолитного материала: **высокое давление** в сочетании относительно невысокими температурами, неизотермическое спекание, реактивное горячее прессование, **электроразрядное (плазменное) спекание**, кратковременное жидкофазное спекание, активация спекания фазовыми превращениями, и другие. В этих методах процессы рекристаллизации при спекании предотвращаются (затормаживаются) за счет понижения температуры и продолжительности процесса, активации диффузии, оптимизации усадки [2, 11, 15, 18].

Чтобы избежать (или уменьшить) укрупнения наночастиц на стадии спекания спрессованных образцов, необходимо использовать прессовку высокой плотности и относительно низкую температуру спекания $T_{спек.} < 0.3\ T_{плав.}$.

Для компактирования нанопорошков перспективен **магнитно-импульсный** метод [6]. Сущность метода заключается в концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, в результате которого появляются волны сжатия с амплитудой до 5 Гпа продолжительностью в несколько микросекунд. Этим методом можно достаточно просто управлять параметрами волны сжатия. Метод магнитно-импульсного прессования безопаснее динамических методов, а также отличается экологической чистотой.

При магнитно-импульсной обработке происходит интенсивный разогрев порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки под действием волны сжатия. Если частицы достаточно малы, (< 300 нм), то время их прогрева оказывается заметно меньше характерной продолжительности импульсных волн сжатия. При одинаковом давлении прессования магнитно-импульсный метод в некоторых случаях позволяет получать более плотные компактные образцы, чем стационарное прессование. Магнитно-импульсное прессование используют для получения изделий разной формы, при этом они не требуют дополнительной механической обработки. Так для керамических сверхпроводящих оксидов готовят изделия сложной формы с плотностью > 95% от теоретической. Более высокая плотность образцов достигается за счет эффективного преодоления сил межчастичного взаимодействия при быстром движении порошковой системы под действием импульсов давления. Разогрев нанопорошков продолжается очень малый промежуток времени, что препятствует его рекристаллизации при высокой температуре и сохранению наноразмерных параметров структуры. Компактирование порошков $A1_2O_3$, TiN и их композитов при различных условиях магнитно-импульсного прессования позволило достичь плотности 80–85 % от теоретической. Следует отметить разноречивость эффективности магнитно-импульсного прессования для наноматериалов различной химической природы и размеров частиц.

Для керамических наноматериалов нанопорошки можно компактировать с помощью **холодного ультразвукового прессования** [7]. При воздействии ультразвукового поля мощностью несколько киловатт в порошке уменьшаются межчастичное трение и трение частиц о стенки пресс-формы, разрушаются агломераты и крупные агрегаты частиц, увеличивается поверхностная активность частиц порошка и равномерность их распределения по объему. Это способствует увеличению плотности спрессованных изделий, ускорению диффузионных процессов, ограничению роста размеров частиц при последующем спекании и сохранению наноструктуры.

Спекание компактированных образцов наноматериалов можно проводить путем **нагрева сверхвысокочастотным излучением** [7]. При этом нагрев осуществляют излучением миллиметрового диапазона с частотами 24 – 84 ГГц в технологической гиротронной установке мощностью в несколько киловатт. Объемное поглощение энергии СВ–излучения

обусловливает одновременный равномерный нагрев всего образца, так как скорость нагрева не ограничена теплопроводностью материала, как в традиционных методах спекания. Это позволяет получать спеченную керамику с однородной микроструктурой. При микроволновом спекании порошков $A1_2O_3$ с максимальными температурами 1570 К и 1770 К удалось получить образцы с плотность 99% от теоретической и средним размером кристаллитов ~ 80 нм.

Использование **микроволнового спекания** позволяет прочно соединить разные керамические наноматериалы, не всегда соединяемые обычными методами. Так кратковременный микроволновой нагрев структуры ZrO_2/прослойка/$A1_2O_3$ до 1700 К обеспечивает высокопрочное соединение оксидов ZrO_2 и $A1_2O_3$.

Взрывное компактирование является наиболее перспективным методом, так как с его помощью удается создавать композиционные изделия, недоступные для других методов изготовления [44]. При взрывном компактировании по различным схемам не происходит однородное уплотнение порошка по всему объему изделия. Ударная волна, формирующаяся при детонации взрывчатого вещества, проходя через порошок, оставляет за собой спрессованный материал. Высокая скорость нагружения и очень короткое время импульса высокого давления (порядка 10^{-6}–10^{-7}с) приводит также к кратковременному повышению температуры до значений, не превышающих точку плавления прессуемого материала. Уплотнение порошков взрывом достигает 99% от теоретической плотности. Регулированием параметров взрывной обработки в широком диапазоне – скоростью детонации взрывчатых веществ, схемой нагружения, давлением, формой импульса и др. – достигается управление процессом. Таким образом удается добиться заданного комплекса свойств материала.

Литература

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192с.

2. Cammarata R. C. Nanocomposites, 1999. – P.199 – 213.

3. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 181с.

4. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 399с.

5. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высш. школа, 2006. – 443 с.

6. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – 2-е изд., испр. – М: Физматлит, 2009. – 416 с.

7. Нано и микросистемная техника. М.: Техносфера, – 2005. – 592 с.

8. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. –Т.76, №5. – С. 474–500.

9. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. / Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С. и Аливисотоса П. – М.: Мир, 2002, 2004, 2009. – 292с.

10. Gleiter H. Nanocrystalline materials // Progr. Mater. Sci. – 1989. – V 33, № 4. – P. 223– 315.

11. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // Успехи химии. – 2005. – Т.74, № 12. – С.1163–1175.

12. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2004. – 328с.

13. Гудилин Е.А. Микро– и наномир современных материалов. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 68с.

14. Андриевский Р.А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // Успехи химии. – 2009. –Т.78. № 9. – С. 889 – 900.

15. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.

16. Абрамян А.А., Балабанов В.И., Беклемышев В.И., Вартанов Р.В., Манохин И.И., Солодовников В.А. Основы прикладной нанотехнологии. М.: МАГИСТР–ПРЕСС, 2007. – 208с.

17. Каштанов П.В., Смирнов Б.М., Хипплер Р. Магнетронная плазма и нанотехнология // Успехи физических наук. – 2007. – Т.177, № 5. – С. 473–510.

18. Лысак В.И., Кузьмин С.В., Крохалев А.В. Взрывное компактирование нанопрошков как метод получения наноструктурированных материалов с повышенными свойствами // Нанотехнологии: наука и производство – 2009. № 4(5). – С. 76–79.

19. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №.4. – С.337–358.

20. Андриевский Р.А. Основные проблемы структурного материаловедения // Нанотехнологии: наука и производство. – 2009. – 2(3). – С.3–6.

21. Андриевский Р.А., Хачоян А.В. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико–химических свойствах консолидированных наноматериалов // Рос. хим. журнал. – 2009. – Т.54, № 2. – С.

22. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строения. – М.: Наука, 1987. – 263с.

23. Губин С.П. Химия кластеров – достижения и перспективы // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1987. – Т.32, N1. – С.3–11.

24. Федоров В.Е., Губин С.П. Кластерные материалы // Российский хим. Журнал ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1987. – Т32, N1. – С.31–35.

25. Лахно В.Д. Кластеры в физике, химии, биологии. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 256с.

26. Бацанов С.С. Особенности твердофазных превращений, инициированных ударными волнами // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 7. – С. 669–686.

27. Физический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1984. – 944с.

28. Мир материалов и технологий. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника / Сб. под ред. П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2006. –152 с.

29. Лернер М.И., Шаманский В.В. Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности // Журн. структурной химии. – 2004.– Т.45. – С.112–115.

30. Макаров Г.Н. Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью // Успехи физических наук. – 2006. – Т.176, №2. – С.121 –174.

31. Макаров Г.Н. Кластерная температура. Методы ее измерения и стабилизации // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, №4. – С.337 –376.

32. Смирнов Б.М. Генерация кластерных систем // Успехи физических наук. – 2003. – Т.173, №6. – С.609–648.

33. Берри Р.С., Смирнов Б.М. Фазовые переходы в кластерах различных типов // Успехи физических наук. – 2009 – Т.179, №2. – С.147–177.

34. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles // Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 108, No. 3. – P. 846–910.

35. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология: учеб. пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 325с.

36. Блинков И.В., Манухин А.В. Нанодисперсные и гранулированные материалы, полученные в импульсной плазме. – М.: МИСИС, 2005. – 367с.

37. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Пак А.Я., Евдокимов А.А. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы // Нанотехника. – 2009. №2, –С. 38–44.

38. Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов // Поверхность. Физика. Химия. Механика. – 1983. – Т.2. –С. 150–154.

39. Сторожев В.Б., Жигач А.Н., Кусков М.Л., Ларичев М.Н., Лейпуновский И.О., Артемов В.В., Жигалина О.М. Получение наноразмерных частиц алюминия левитационно–струйным методом и исследование их распределения по размерам // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, № 3–4. – С.87–92.

40. Svedberg T. Colloid Cemistry: Wisconsin Lectures. New York. Chemical Catalog Comp., 1924. – 265 p.

41. Сведберг. Т. Коллоидная химия. – М.: ГТИ, 1930. – 236с.

42. Куриганова А.Б., Леонтьев И.Н., Смирнова Н.В. Синтез Pt/C нанокатализаторов путем электрохимического диспергирования платины / V международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико–химических методов для изучения окружающей среды. Ростов-на-Дону, 1–5 июня 2009 г. С.67-68.

43. Евдокимов А.А., Мишина Е.Д., Вальднер Э.О. и др. Получение и исследование наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 146с.

44. Ерейская Г.П., Гончаров В.И., Кукоз Ф.И., Лозовская Т.А., Гайворонская Н.П. Изучение структуры продуктов анодного разрушения серебра в растворе КОН большими токами // Электрохимия. – 1974. – Т. 10. в.8. – С. 1288–1291.

45. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / Под ред. Ильина А.П. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2005.– 148с.

46. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокомпозиционных покрытий // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №1. – С.35–64.

47. Finke R.G. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications. Derker: NewYork, 2002. 222p.

48. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Свойства кластерных ионов // Успехи физических наук. – 1989. – Т.159, в.1. – С.45–81.

49. Templier C., Acbari Ali Reza, Pranevicius Liudvikas. Nanomaterials. Режимдоступа: http://www.google.com/search?hl=ru&q=Templier+C.+Nanomaterials +&btnG=%D0%9F%D0%BE%D0%B8%D1%81%D0%BA&lr=. P.275–356.

50. Сидоров Л.Н. Газовые кластеры и фуллерены // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – N3. – С.65–71.

51. Гришин. Н.В., Ковальский С.А., Далидчик С.И., Гатин А.К. Формирование суперкластеров нанооксидов титана под острием сканирующего туннельного микроскопа // Российские нанотехнологии. – 2010. –Т.5, №7–8. –С. 51–53.

52. Мелихов И.В., Михеев Н.Б., Кулюхин С.А., Каменская А.Н., Козловская Э.Д., Гопин А.В. Кинетическая модель образования нанодисперсного вещества в газовой фазе // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2010. – №8. – С.1445–1449.

53. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. – М.: Бином, 2006. – 309с.

54. Шаповалов В.И. Нанопорошки и пленки оксида титана для фотокатализа (обзор) // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. № 2. – С.145–194.

55. Крауз В.И., Мартыненко Ю.В., Свечников Н.Ю., Смирнов В.П., Станкевич В.Г., Химченко Л.Н. Наноструктуры в установках управляемого термоядерного синтеза // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, № 10. – С. 1055 – 1080.

56. Китель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.; Наука, 1978. – 790с.

57. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976. – 391с.

58. Eigler D.M. Schweizer E.K. Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope // Nature. – 1990. – V.344. – P.524.

59. Алферов Ж.И. Двойные гетероструктуры: концепции и применении в физике, электронике и технологии // Успехи физических наук. – 2002. – Т.172, № 9. – С. 1072–1086.

60. Евдокимов А.А., Мишина Е.Д., Вальднер Э.О. и др. Получение и исследование наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 146с.

61. Андриевский Р.А. Микро- и наноструктурный карбид бора: синтез, структура и свойства // Успехи химии. – 2012 г. – Т.80. в.6. – С.549–560.

62. Андриевский Р.А. Металлические нано-и микростекла: новые подходы в структурном материаловедении // Успехи физических наук. – 2013. – Т.183. в. 3. – С.277–285.

63. Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки – метод получения слабодиспергированных нанопорошков // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4. №1–2. – С.40–51.

64. Петров М. Лазерная обработка материалов в электронике // Компоненты и технологии. – 2002. № 8. http://www.spezial.ru/article/laser.html.

65. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000.– 272 с.

66. Falman B.D. Materials Chemistry. Springer, 2003. – 485 c.

67. Binnig G., Rohrer H., Gerber H., Wiebel E. Surface studies by scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. Lett. – 1982. – V.49, № 1. – P. 57–61.

68. Binnig G., Quate C.F., Gerber H. Atomic force microscopy // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V.56, №9. – P. 930–933.

69. Martin M., Roschier L., Hakonen P., Parts U., Paalanen M., Schleicher B., Kauppinen E.I. Manipulation of Ag nanoparticles utilizing noncontact atomic force microscopy // Applied Physics Lett. – 1989. – V.73, Issue – P. 1505–1507.

70. Петрий О.А., Цирлина Г.А. Размерные эффекты в электрохимии // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 330 – 344.

71. Mitsuhashi T., Ichihara M., Tatsuke U. Characterization and stabilization of metastabile tetragonal ZrO_2 // J. Amer. Ceram. Soc. – 1974. – V.57, N.2. – P.97–101.

72. Staszezuk P. World of nanostructures–nanotechnology surface properties ofchosen nanomaterials. Determined by adsorbtion, Q-TG, AFM and SEM metods // J.Therm. Anal. Cal. –2005. –V.79. – P. 545–554.

73. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям. Серия. Мир материалов и технологий. Т.1, 2, 3. 2010 г.

74. Лифшиц В.Г., Репинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. Владивосток: Дальнаука, 2003. – 704 с.

75. Kroto H.W., HeathJ.R., O'BrienS.C., CurlR.F., SmalleyR.E., C_{60}: Buckminsterfullerene // Nature. – 1985. – V. 318, № 6042. – P. 162–163.

76. Henning Th. Carbon in the Universe // Science. – 1998. – V.282. – P.2204–2213.

77. Ebbesen T.W., Ajajan P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotube // Nature. – 1992. – V.358. – P.220–222.

78. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2000.– Т.69, В.1. – С. 41–59.

79. Кравченко В.С. Образование высокотемпературных сверхпроводников фазы $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ в функциональных материалах – керамике и композиционных лентах // Успехи химии. – 2011 г. – Т.80. в.5. – С.498–523.

Глава 8.
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ И КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Химические методы синтеза нанообъектов и наноматериалов не требуют больших энергетических затрат, и, как правило, дорогостоящего оборудования, позволяют получать практически любые классы неорганических и органических соединений (табл. 8.1). Наиболее просты в исполнении «мокрые» химические нанотехнологии, они используют достижения всей химической науки [1–33, 42–57]. Достоинствами химических нанотехнологий являются:

1) возможность получать объекты любого состава и строения;
2) любые заданные масштабы производства;
3) не требуют больших энергетических затрат;
4) как правило, не требуют дорогостоящего оборудования;
5) множество управляющих параметров химических процессов, позволяющих получать необходимый продукт с желаемыми характеристиками;
6) возможность управления технологическими процессами.

Таблица 8.1

Химические методы получения нанообъектов и наноматериалов

Химический метод	Характеристика метода	Примеры
Синтез из атомов и молекул	Химическое взаимодействие	Молекулы, кластеры, полимеры, олигомеры
Химическая конденсация в растворах (расплавах), самоорганизация	Кристаллизация из пересыщенных растворов Осаждение малорастворимых веществ Окислительно–восстановительное осаждение Гидролиз Полимеризация и поликонденсация Крейзинг полимеров Матричная изоляция Синтез в нанопористых средах	Все известные составы и структуры Нанокомпозиты
Химическая самосборка	Мицеллярный синтез Золь – гель процессы Самосборка супрамолекулярных наноструктур из атомов, молекул, кластеров и других строительных блоков	Системы с ПАВ, нанокомпозиты Катенаны, ротаксаны, геликаты Молекулярные машины
Молекулярный синтез в растворах	Самоорганизация, самосборка атомов и молекул Межмолекулярное взаимодействие в растворах	Оксиды и гидроксиды, металлы и соединения, супрамолекуляные структуры
Темплатный синтез	Самосборка на поверхности (темплате)	Структуры и пленки
Интеркаляция	Межслоевая химическая диффузия	Слоистые нано структуры
Синтез в нанореакторах	Химические реакции в дендримерах Химические реакции в мезогенах	Кластеры и нанопорошки
Химический взрыв (детонационный синтез)	Быстрые экзотермические реакции разложения	Нанопорошки
Метод Лэнгмюра–Блоджетт	Самоорганизация нанопленок	Органические ПАВ в растворах

Эффективно протекают химические реакции под действием физических факторов, поэтому синтез наноструктур осуществляют зачастую сочетанием совокупности физико-химических методов (табл. 8.2).

Биологические методы синтеза преимущественно направлены на воспроизведение живых нанообъектов, и по этому направлению исследований уже получены значительные результаты (табл. 8.3).

Таблица 8.2

Физико-химические методы получения нанообъектов и наноматериалов

Физико–химические методы	Характеристика метода	Примеры
Физико–химическое дробление	Воздействие физических и химических факторов на хрупкое разрушение материалов	Порошкообразные материалы, простые и сложные вещества
Механохимический синтез	Химические реакции при механическом диспергировании	TiC, VN, TiN, AlN, Si_3N_4, BN, W, Si_3N_4, SiC, Si_3N_4 – SiC
Электроэрозия	Разрушение, растворение под действием электрического поля	Оксиды металлов
Термический пиролиз	Термическая диссоциация	Порошкообразные материалы, простые и сложные вещества
Самораспространяю-щийся высокотемпературный синтез	Экзотермическое самоподдерживающееся превращение	Высокотемпературные композиционные материалы
Синтез в сверхкритических средах	Химические и фазовые превращения в сверхкритическом состоянии	Различные составы и структуры
Криохимический синтез	Низкотемпературные превращения	Металлы, оксиды, органические соединения
Плазмохимический синтез	Превращения веществ в плазме	Композиционные материалы
Лазернохимический	Реакции, инициируемые лазерным излучением	Композиционные материалы
Фотохимический	Фотохимическая активация	Металлы, оксиды, галогениды и др.
Сонохимический	Воздействие ультразвуковых колебаний	Порошкообразные материалы, простые и сложные вещества
Радиолиз	Воздействие ионизирующего излучения	Порошкообразные и композиционные материалы
Электрохимический	Превращения под действием электрических полей	Порошкообразные и композиционные материалы, пленки
Магнетохимический	Превращения в сильных магнитных полях	Магнитоактивные соединения
Газофазный метод	Реакции в газовой фазе при высоких температурах	Фуллерены, эндофуллерены TiN, AlN, ZrN, NbN, ZrO_2, Al_2O_3, TiO_2,
Пленочные технологии	Химическое и физическое осаждение покрытий из газовой фазы, электроосаждение, золь-гель технологии	Металлы, сплавы, полимеры, химические соединения
Литографические методы	Совокупность нескольких физических и химических процессов формирования пленок	Пленочные структуры

Таблица 8.3

Биологические методы получения нанообъектов и наноматериалов

Биологический метод	Характеристика метода	Примеры
Самовоспроизведение	Репликация молекул, клеток, организмов	ДНК, РНК, ферритин, белки, мембраны и др.
Самосборка	Самосборка вирусов из фрагментов	Табачной мозаики
Биологический темплатный синтез	Самосборка на матрицах ДНК	Оксиды железа
Самоорганизация наночастиц в продуктах животных	Когезия молекулярных структур	Структурные элементы молока, липосомы
Внутриклеточный биосинтез	Формирование наночастиц в клетках	Почти все химические элементы, Fe–Mn конкреции
Структурирование нуклеиновых кислот	Внутримолекулярная конденсация и межмолекулярная агрегация НК	Тороида частицыльные, жидкокристаллические дисперсии, трехмерные структуры
Минерализация биологических клеток	Постбиологические превращения	Композиционные материалы (колонии кораллов, ракушечники), никель-марганцевые конкреции...

Биохимические методы основаны на участии в химическом синтезе живых организмов, биологических процессов.

8.1. Синтез кластеров и наночастиц

В химических способах получения наночастиц и супрамолекул источником их формирования является химическое взаимодействие структурных единиц предыдущего структурного уровня – атомов, молекул, ионов, химических радикалов, олигомеров.

Химические реакции являются многофакторными системами. Роль внутренних управляющих параметров в химических процессах выполняют свойства исходных взаимодействующих элементов – атомов, молекул, ионов, химических радикалов, особенности кристаллического строения продуктов реакции и т.д. Внешними управляющими параметрами являются условия протекания реакций: температура, давление, концентрации компонентов системы, способы доставки материала к элементарному акту взаимодействия, воздействие электрических и магнитных полей, и т.д. Выбор определенного технологического метода синтеза наночастиц определяется установлением главных управляющих параметров,обеспечивающих более или менее воспроизводимую заданную структуру и свойства наноматериала. Оптимальным вариантом разработки технологии синтеза является нахождение таких условий, при которых происходит самоорганизация и/или самосборка исходных реагентов с формированием заданной наноструктуры.

Активное взаимодействие наночастиц с окружающей средой может приводить к различным, зачастую противоположным результатам. С одной стороны происходит **загрязнение наночастиц** (образование оксидных пленок, адсорбция инородных примесей), с другой стороны, адсорбция поверхностно активных веществ неорганической или органической природы **изолирует и стабилизирует** наноструктуры.

Таким образом, получение нанодисперсных частиц химическими методами неразрывно связано с решением двух проблем: их синтеза и стабилизации.

Химические методы получения отдельных наночастиц многочисленны и разнообразны, к ним относятся:

– химическое осаждение в растворах и расплавах путем достижения пересыщения: а) химическим превращением, б) переохлаждением, в) удалением части растворителя, г) заменой одного растворителя другим (с меньшей растворимостью), д) добавлением осадителя;

– восстановление металлов из растворов;

– синтез в растворах комплексных (координационных) соединений;

–синтез и стабилизация в мономерах и полимерах;

– мицеллярный и микроэмульсионный синтез;

– сольвохимический синтез;

– термическое разложение соединений;

– темплатный синтез;

– фотохимический;

– радиохимический;

– электрохимический;

– сонохимический синтез;

– синтез на границе раздела жидких фаз;

– биохимические методы;

– методы использования прекурсоров и многие другие.

К настоящему времени разработано много физических и химических методов получения нанодисперсных частиц, а также их всевозможных комбинаций, которые позволяют достаточно гибко регулировать их состав, размеры и форму. Для синтеза конкретного вещества разрабатываются индивидуальные методики, представляющие собой некую модификацию стандартного метода получения данного класса соединений. Такого рода моди-

фикации заключаются в изменении любого из параметров стандартного метода (температуры, концентрации, природы добавок или стабилизаторов и т.д.). Часто существуют особенности эксперимента, превращающие отдельную методику в индивидуальный модифицированный вариант синтеза.

8.1.1. Химическое осаждение из растворов

Химическое осаждение из растворов – один из наиболее широко используемых и малоэнергоемких методов получения наночастиц и наноструктур. Суть метода заключается в том, что в результате химической реакции (взаимодействия между химическими индивидами: атомами, ионами, химическими радикалами и молекулами) образуются новые химические соединения, объединяющиеся в наноструктуры, нерастворимые или малорастворимые в определенном растворителе. Метод имеет множество вариаций [2,5–10, 26].

Методы химического осаждения из растворов разделяют на три типа в зависимости от фазового состояния реагирующих веществ: 1) раствор с раствором; 2) раствор с газом; 3) раствор с твердым веществом. Взаимодействие двух растворов происходит по-разному в зависимости от условий **приливания** одного раствора к другому (непрерывное или периодическое) или **одновременного сливания их** в третий раствор, растворитель или суспензию.

Важнейшие закономерности, связывающие физико-химические и технологические условия процессов осаждения с составом и структурой образующихся частиц, состоят в следующем [5–10].

1. Объединение молекул в наноструктуры в исходной системе происходит тогда, когда создается **пересыщение**, необходимое для возникновения новой фазы.

2. Скорость образования наночастиц и скорость осаждения находятся в прямой зависимости от степени пересыщения раствора.

3. При **увеличении концентраций** исходных реагентов средний размер частиц осадков, определяемый через заданные промежутки времени после начала осаждения, проходит через максимум. При длительном выдерживании дисперсной системы в маточном растворе размер частиц возрастает (П.П. Вейнмарн).

4. Если вещество имеет **различную растворимость** в ряду дисперсионных сред, то при любой концентрации частицы наименьшего размера будут образовываться в той среде, в которой их растворимость меньше.

5. Лиофобные фазы образуют более высокодисперсные частицы, чем лиофильные.

Процесс образования наночастиц в растворах сопровождается их агрегированием и агломерацией. На рис. 8.1 представлен снимок в электронном микроскопе высокого разрешения кластеров (наночастиц), образовавших агрегаты. Как следует из рисунка, частицы самоорганизуются в упорядоченные структуры. В данном случае наблюдается гексагональная упаковка исходных атомов металла и также гексагональная координация их кластеров друг относительно друга.

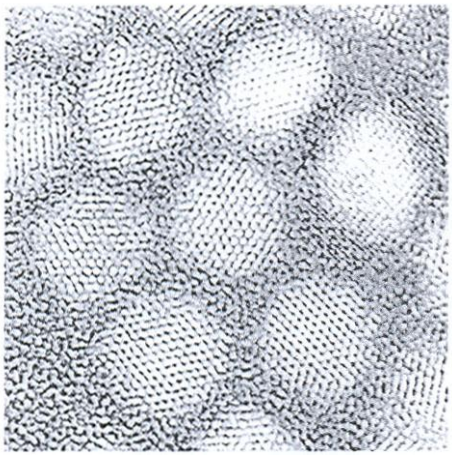


Рис. 8.1. Агрегат кластеров. Снимок получен в электронном микроскопе с прямым разрешением кристаллической решетки наночастиц. Точки внутри частиц – отдельные атомы

Слипанию наночастиц препятствует «шуба» стабилизирующих молекул (извилистые группировки вокруг кластеров по толщине соответствуют двум-трем атомарным монослоям) [37].

Для получения наносистем малорастворимых соединений необходимыми условиями являются:

1) достижение больших пересыщений, и, следовательно, большая скорость образования зародышей новой фазы;

2) обеспечение малых скоростей роста зародышей.

Для практического использования в электронике и фотонике требуются **монодисперсные наночастицы** (частицы одинаковых или близких размеров) **–** квантовые точки. Для этого, во-первых, следует обеспечить мгновенное образование огромного числа зародышей новой фазы. Во-вторых, необходимо обеспечить условия, при которых число зародышей не изменяется, а все молекулы или атомы из раствора расходовались бы на рост более мелких зародышей. В-третьих, при этом следует не допустить чрезмерный рост полученных частиц за счет перекристаллизации в растворах.

Важнейшие **внутренние управляющие параметры** таких реакций: природа реагирующих фаз и продуктов реакции, значения pH среды, молярные соотношения реагентов, наличие примесей, темплатов и т.д. **Внешние управляющие параметры –** это время проведения реакции, температура, давление, воздействие ионизирующих излучений и т.п.

Предотвращение роста размеров зародышей и их агрегирование эффективно регулируется поверхностным натяжением, которое можно изменять введением ПАВ **(**см. следующие разделы**).**

Химическое осаждение в растворах происходит в результате различных реакций: образования малорастворимых соединений, гидролиза, окисления-восстановления, и т.д. Осаждением из растворов получают однородные высокодисперсные гетерогенные системы, как правило, любых сложных составов. Затем нанодисперсные соединения отмывают и отделяют от сопутствующих примесей и жидкости, или, наоборот, вводят в систему дополнительные стабилизирующие вещества (чаще процессы ведут в растворах уже содержащих стабилизирующие добавки).

Например, получение монодисперсного золя серы по **методу Ламера** осуществляется следующим образом [9]. При медленном разложении $Na_2S_2O_3$ в растворе серной кислоты концентрация образующихся атомов серы постепенно увеличивается, происходит когезия (слипание) с образованием новой фазы кластеров серы

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + S\downarrow + H_2O + SO_2\uparrow$$

Вследствие этого концентрация атомов серы в растворе уменьшается и образование новых зародышей прекращается. Если проводить дальнейшее разложение тиосульфата, то вновь образующаяся сера идет на рост зародышей, размеры частиц серы увеличиваются. Поскольку скорость роста зародышей велика и практически постоянна, критическая концентрация, необходимая для возникновения новых зародышей, не достигается, и образование новых зародышей не происходит. При этом первоначально сформировавшиеся зародыши новой фазы равномерно увеличиваются в размерах, образуя практически монодисперсный золь.

Другой вариант получения высокодисперсной серы состоит в когезии атомов за счет изменения растворителя. Так сера растворяется в большом количестве органического растворителя (например, в ацетоне или этаноле) до атомарного состояния. Если к такому раствору по каплям приливать воду (сера в воде не растворяется), то, когда воды станет много, атомы серы соединяются с образованием наночастиц твердой фазы.

Осаждение из водных растворов применяют для получения различных халькогенидов (сульфидов, селенидов, теллуридов) металлов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Так, синтез нанокристаллического сульфида кадмия основан на реакции взаимодействия водорастворимой соли металла и сульфидизатора – соединений серы (сероводо-

родная кислота и ее растворимые соли, а также тиомочевина и ее производные, тиокарбазид, тиоацетамид, аллилтиомочевина, ацетилтиомочевина, тиосульфат натрия):

$$Cd(ClO_4)_2 + Na_2S = CdS\downarrow + 2NaClO_4.$$

Варьируя исходные составы и условия синтеза, можно изменить скорость формирования наночастиц сульфида кадмия и свойства соответствующих порошков или пленок. Особенно важным моментом в синтезе является pH (скачкообразным изменением pH прерывают процесс роста наночастиц).

Самоорганизация наночастиц CdS в коллоидных системах приводит к образованию агрегатов. Наночастицы сульфида кадмия (2 – 10 нм) плотно прилегают друг к другу внутри коагулятов размером ~ 150 нм.

Промышленным методом химического осаждения из растворов солей и щелочей (или NH_4OH) получают наночастицы гидроксидов металлов:

$$Me_xA_y + xy\ KOH \rightarrow xMe(OH)_y\downarrow + yK_xA$$

Например, гидроксид никеля для никель–кадмиевых и железо–никелевых аккумуляторов получают по реакции:

$$NiCl_2 + 2KOH = Ni(OH)_2\downarrow + 2\ KCl$$

Осаждение гидроксидов металлов начинается при определенных значениях кислотности среды. При этом в большинстве случаев сначала начинают образовываться основные соли, имеющие переменный состав. При увеличении щелочности среды происходит их превращение в гидроксиды.

Гидроксиды четырехвалентных металлов Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt получают из комплексных галогенидов со щелочами по реакциям:

$$K_2[PdCl_6] + 6NaOH = Pd(OH)_4\downarrow + 2KCl + 4NaCl$$

Как правило, наночастицы объединяются в более крупные агрегаты и агломераты, подобные представленным на рис 8.1. Из сильно разбавленных растворов гидроксиды выделяются в виде аморфных медленно кристаллизующихся фаз.

Реакции осаждения, как и прочие химические превращения, являются многофакторными процессами. Для методов осаждения из раствора определяющее значение на размеры и форму наночастиц продукта играют условия протекания реакции: концентрации растворов и соотношение исходных компонентов, последовательность и продолжительность сливания растворов, способ и интенсивность перемешивания, температура и pH процесса, а также присутствие посторонних примесей. Для эффективного перемешивания реагентов (регулирования процессов зарождения и роста наночастиц) используют мешалки различных конструкций (пропеллерные, стержневые, турбинные, барботажные, гидроакустические и др.), а также различные конструкции распылителей.

Наиболее важной технологической особенностью получения наночастиц гидроксидов является достижение неравновесного пересыщенного раствора, что обеспечивается путем цикличности колебаний pH суспензии. С этой целью в суспензию прерывисто подается раствор щелочи. Процесс протекает преимущественно в режиме «зародышеобразования» наночастиц.

Регулированием различных факторов достигаются оптимальные условия осаждения и получения наноматериалов с заданными структурой и свойствами. Важны также режимы отмывки от сопутствующих ионов в растворе и сушка, при необходимости – термообработка. Так для очистки наночастиц гидроксида от побочных продуктов разработана периодическая обратноточная система, обеспечивающая замкнутый цикл повторного использования ультрафильтрата, исключающая сброс промывных вод. Далее ультрафильтрат подвергается выпариванию, а соли – утилизации.

Метод соосаждения из растворов позволяет получать сложные композиции гидроксидов и другие соединения. В этом случае процесс проводят из смеси растворов солей металлов и

щелочи. Соосаждение из растворов позволяет получать наиболее однородные смешанные системы, зачастую используемые для последующих химических превращений.

Путем соосаждения получают оксидные, металлические и металлооксидные композиции, ферриты, перовскиты и т.д. с частицами разной формы, дисперсности, фазового состава, обладающие высокой степенью однородности. Методы осаждения просты в аппаратурном оформлении, мало энергозатратны, достаточно хорошо воспроизводимы. Однако достижение чистоты продуктов требует длительной отмывки примесей; имеются сложности отделения или фильтрации осадка. Для интенсификации этих технологических этапов предложено несколько вариантов испарения растворителя.

8.1.2. Химическое восстановление из растворов

Методы химического восстановления довольно многочисленны, но для синтеза наночастиц металлов используют преимущественно процессы в растворах. Подобные методы давно и широко используют для получения коллоидных систем, наиболее высокодисперсная часть которых представляет собой систему частиц наноразмерного диапазона. Восстановление ионов металлов из водных растворов проводят различными реагентами: гидразином N_2H_4, сложными гидридами, боргидратом, гипофосфитом, формальдегидом, цитратами, и т.п., реже газообразными водородом и монооксидом углерода. Достоинством химических методов восстановления является возможность стабилизации образующихся наночастиц введением в тот же раствор стабилизирующих добавок, низкие энергозатраты и простейшее химическое оборудование.

Так, наночастицы молибдена можно приготовить восстановлением растворенной в толуоле соли молибдена соединением $NaB(C_2H_5)_3H$

$$MoC1_3 + 3\ NaB(C_2H_5)_3H = Mo + 3\ B(C_2H_5)_3 + 3/2\ H_2 + 3NaCl.$$

При этом размеры частиц молибдена составляют 1 – 5 нм.

Синтез в двухфазных водно-органических системах [1, 3, 11–14]. В 1857 г. М. Фарадей получил пурпурный гидрозоль золота (который до сих пор хранится в музее Королевского института Великобритании) с размерами кластеров 2 – 50 нм [1]. При восстановлении водного раствора хлорида золота $AuCl_3$ раствором белого фосфора в сероуглероде при интенсивном перемешивании в двухфазной системе протекает реакция

$$AuCl_3 + 3H_2O + P = Au + H_3PO_3 + 3HCl.$$

Восстановление происходит в две стадии: на первой формируются зародыши новой фазы, а на второй происходит их рост. Регулируя вторую стадию, можно сформировать желтые (размером 20 нм), красные (размером 40 нм) и синие (размером 100 нм) золи золота. Такие кластеры золота представляют собой монокристаллы с гранецентрированной кубической решеткой.

Идея синтеза в двухфазных водно-органических системах заключается в получении наночастиц из реагентов, пространственно разделенных в двух несмешивающихся фазах. Скорость взаимодействия предшественника металла и восстановителя лимитируется площадью поверхности раздела жидкостей и интенсивностью переноса реагента из водной в органическую среду, который осуществляется с помощью четвертичной алкиламмониевой соли. Стабилизация и гидрофобизация образующихся на границе раздела фаз кластеров происходит в результате монослойного покрытия из поверхности алкантиолом, находящимся в неполярной среде.

Зигмонди синтезировал монодисперсные золи золота с изменяющимися размерами кластеров путем восстановления солей золота пероксидом водорода и формальдегидом

$$2HAuCl_4 + 3H_2O_2 = 2Au + 8HCl + 3O_2,$$

$$2HAuCl_4 + 3HCHO + 11KOH = 2Au + 3HCOOK + 8KC1 + 8H_2O.$$

Другим примером синтеза кластеров золота может служить двухэтапное восстановление $AuC1_4^-$ боргидридом натрия $NaBH_4$ в водном растворе толуола в присутствии алкантиола ($C_{12}H_{25}SH$). Восстановление золота идет до атомарного состояния с последующей нуклеацией в кластеры, содержащие от 10 до 5000 атомов [11]. При этом на их поверхности адсорбируется плотный монослой алкантиола. Электронномикроскопическое исследование полученных кластеров золота показало хорошо выраженную октаэдрическую и икосаэдрическую форму. Таким образом, в процессах формирования нанокластеров критических размеров и их стабилизации реализуется принцип плотнейшей упаковки атомов металла.Следующим этапом является агрегирование изолированных кластеров. Наночастицы золота в матрице толуола ($C_6H_5CH_3$) с алкантиолом ($C_{12}H_{25}SH$) образуют гигантскую трехмерную решетку, фактически кристалл из наночастиц и органических молекул. Исследование полученного материала методами рентгеноструктурного анализа показало кроме диффузных отражений плоскостей наночастиц золота серию острых пиков на малых углах. Кристаллическая структура этой системы является объемноцентрированной кубической. Таким образом, в результате самосборки в процессе химических превращений образовалась хорошо упорядоченная вторичная агрегативная структура из наночастиц.

Восстановлением солей металлов гидразином (N_2H_4) получены монодисперсные (размерами 3 –5 нм) наночастицы Pt, Pd, Rh и Ir [21].

$$H_2[PtCl_6] + N_2H_4 = Pt + 6HCl + N_2$$

Различные варианты метода позволяют получать биметаллические наночастицы палладия и платины. Эффективное восстановление достигается пропусканием через раствор газообразных восстановителей H_2, CO, H_2S, N_2H_4.

Необычные оптические свойства наночастиц серебра использовали еще стекловары Римской империи и древнего Египта: с вкраплением наночастиц серебра связана лимонно-желтая окраска стекол в витражах старых соборов Европы. Давно известно, что коллоидные растворы серебра обладают бактерицидным свойствами и поэтому используются в медицине. Для наночастиц серебра характерно редкое сочетание уникальных оптических свойств, высокоразвитой поверхности, каталитической активности, высокой емкости двойного электрического слоя. Поэтому они широко используются для создания электронных, оптических и сенсорных устройств нового поколения. Однако, серебро химически активнее золота, и получение серебряных наночастиц (а также других более активных металлов) сложный процесс.

Традиционные методы синтеза наночастиц серебра из растворов [13–17] включают два этапа: восстановление серебра с помощью различных соединений (цитратом натрия, углеводами, альдегидами, гидразином, гидроксиламином), и стабилизация структуры полученных частиц

$$2[Ag(NH_3)_2]OH + H_2CO + 3H_2O = 2Ag + HCOOH + 4NH_4OH.$$

Цитратный метод получения гидрофильных наночастиц серебра заключается в восстановлении солей серебра цитратом натрия, который кроме восстановительных свойств, проявляет и свойства стабилизатора структуры наночастиц.

$$2AgNO_3+HOC(CH_3COOH)_2COONa+NaOH=2Ag+HOOC(CH_3COOH)_2COOH+ 2NaNO_3$$

На начальном этапе восстановления происходит образование кластеров и кластерных ионов Ag^+ по механизму конденсации до критического размера (50–100 атомов или 1 – 1.5 нм). Восстановление может происходить и на поверхности кластеров. Далее происходит преимущественно процесс агрегации кластеров, который зависит от концентрации цитрата. Изменением концентрации можно регулировать дисперсность синтезируемых частиц.

В последнее время наиболее распространен метод восстановления солей серебра боргидридом натрия $NaBH_4$

$$2NaBH_4 + 2AgNO_3 = 2Ag + 2NaNO_3 + B_2H_4 + 2H_2.$$

Для получения устойчивых в течение длительного времени наночастиц серебра с заданной дисперсностью необходимо введение в процесс синтеза стабилизаторов, например, дибромидбис(11-триметиламмонийундеканоиламиноэтил)дисульфида.

Недостатком большинства методов синтеза из растворов является невозможность достижения высоких концентраций наночастиц серебра из-за агрегативной неустойчивости. Повысить концентрацию наночастиц серебра можно использованием частиц лапонита, на поверхности которых адсорбируются кластеры серебра. Таким способом получен золь с высоким содержанием серебра ($7.35 \cdot 10^{-2}$ моль/л) со средним размером частиц 7–10 нм [18].

8.1.3. Получение наночастиц методом гидролиза

Наночастицы оксидов металлов образуются при гидролизе солей и других соединений [22]. Так, нанокристаллические оксиды титана, циркония, алюминия, иттрия можно получить гидролизом соответствующих хлоридов и гипохлоритов, например,

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2\downarrow + 4\,HCl,$$

$$Ti(C1O)_4 + 2H_2O = TiO_2\downarrow + 4\,HCl + 2O_2.$$

Во избежание коагуляции наночастиц в коллоидных растворах используют добавки полифосфатов, аминов, гидроксид-ионов.

Метод осаждения из коллоидных растворов для синтеза изолированных наночастиц является высокоселективным и позволяет получать наночастицы с очень узким распределением по размерам.

Изолированные наночастицы получают также путем ультразвуковой обработки коллоидных растворов, содержащих крупные агрегаты частиц [22].

Примером использования реакций гидролиза может служить получение коллоидной системы гидроксида железа (III) в воде. Если несколько капель концентрированного раствора $FeCl_3$ влить в стакан с кипящей дистиллированной водой, то в стакане распространяется облако красно-коричневого цвета, при размешивании приобретая окраску крепкого чая. В этих условиях процесс полного гидролиза

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3HCl$$

смещен вправо – в сторону образования нерастворимого гидроксида железа (III). После образования молекул малорастворимого соединения в растворе происходит их объединение – когезия. Так, молекулы $Fe(OH)_3$, образовавшиеся в результате полного гидролиза $FeCl_3$, в процессе когезии (слипания) образуют мельчайшие частицы дисперсной фазы – кластеры (ранее их называли агрегатами молекул) $m Fe(OH)_3$, которые адсорбируют на своей поверхности родственные по составу или структуре ионы из раствора, например, Fe^{3+} или продукт промежуточной стадии гидролиза FeO^+. Образуется **ядро** коллоидной частицы

$$(m Fe(OH)_3)n FeO^+.$$

Ядро удерживает около себя противоионы хлора $C1^-$. Ядро с адсорбированными ионами образует **коллоидную частицу**

$$[(m Fe(OH)_3)n FeO^+(n\text{-}x)Cl^-]^{x+}.$$

Адсорбированные ионы FeO^+ (родственные по составу кластеру $m Fe(OH)_3$) называют **потенциалопределяющими,** так как они определяют знак заряда коллоидной частицы.

Адсорбированные ионы Fe^{3+}, относительно прочно связанные с поверхностью дисперсной твердой фазы, образуют тонкую плотную обкладку **двойного электрического слоя**, составляющую несколько монослоев. Эквивалентное количество противоионов $C1^-$ образуют вторую, противоположную составляющую двойного электрического слоя. Они находятся вблизи межфазной поверхности: часть из них входит в состав адсорбционного слоя $(n\text{-}x)Cl^-$, а другая часть xCl^- входит в диффузионный размытый слой.

Нейтральную частицу, содержащую в своем составе ядро, адсорбционный слой, слабо связанные противоионы диффузионного слоя $x\mathrm{Cl}^-$, называют **мицеллой**

$$\{[(m\mathrm{Fe(OH)_3})n\mathrm{FeO}^+(n\text{-}x)\mathrm{Cl}^-]^{x+}\cdot x\mathrm{Cl}^-\}^{o}.$$

Если в состав мицелл входят молекулы дисперсионной среды и существует сильное взаимодействие частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, то такие коллоидные системы называют **лиофильными (или гидрофильными**, если в качестве дисперсионной среды выступает вода),

$$\{[(m\mathrm{Fe(OH)_3})n\mathrm{Fe}^+(n\text{-}x)\mathrm{Cl}^-\cdot y\mathrm{H_2O}]^{x+}\cdot x\mathrm{Cl}^-\cdot z\mathrm{H_2O}\}^{o}.$$

Ядро наночастицы может иметь такое же строение, как и макрофаза (кристаллическое, аморфное, пористое, жидкое, газообразное); это **фазовые дисперсные частицы. Псевдофазовые частицы** не имеют макроскопических аналогов, такое состояние присуще только данному типу дисперсных частиц. Подобное состояние характерно для малых и гигантских кластеров металлов, прямых и обратных мицелл ПАВ.

Структура твердых дисперсных частиц зависит от нескольких факторов: их химического состава и строения, условий получения и размеров частиц. Сравнительно крупные частицы (d> 0.1 мкм) существуют в аморфном и кристаллическом, или смешанном состоянии. Аморфное состояние характерно для некоторых свежеприготовленных веществ, например, диоксида кремния, диоксида титана, пентаоксида ванадия, сульфида мышьяка. Аморфное состояние со временем переходит в кристаллическое. Например, частицы золота и серебра кристаллизуются в течение нескольких минут после приготовления золя при комнатной температуре, а частицы золя кремниевой кислоты кристаллизуются около двух лет.

Описанные дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой называют **золями.** Золи могут длительное время существовать в жидкой фазе, не осаждаясь и не коагулируя, благодаря участию в броуновском движении молекул раствора, слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверхности. Размер частиц дисперсной фазы образующихся золей определяется условиями реакции, природой растворителя и стабилизатора, продолжительностью и температурой реакции и в определяющей степени – пересыщением растворов.

8.1.4. Химико-металлургический синтез

Одним из химических способов получения нанопорошков является химико-металлургический синтез [23, 24, 76]. Отличительной особенностью данного метода является химическое осаждение гидроксидов с последующей дегидратацией и восстановлением:

$$\mathrm{CdCl_2 + 2NaOH = Cd(OH)_2\downarrow + 2\ NaCl},$$

$$\mathrm{Cd(OH)_2\downarrow = CdO + H_2O},$$

$$\mathrm{CdO + H_2 = Cd + H_2O}.$$

Для получения оксидов гидроксиды дегидратируют в сушильной установке.

Обычно дегидратацию гидроксидов проводят при температурах 200 – 250°С. Дегидратация сопровождается двумя взаимно исключающими процессами: разрушением агрегатов частиц (собственно дегидратация) и частичное спекание наночастиц (из-за повышенной температуры)

$$\mathrm{Ni(OH)_2 = NiO + H_2O}.$$

Для уменьшения спекания наночастиц промышленную дегидратацию ведут в сушильной установке с изменением температурного режима от 180–130°С до 95–85°С

$$\mathrm{NiO + H_2 = Ni + H_2O}.$$

Последующим низкотемпературным восстановлением оксидов газообразным водородом получают нанопорошки металлов Fe, Ni, Cu со средним размером частиц 20–70 нм.

8.1.5. Мицеллярный и микроэмульсионный синтез

Мицеллярные системы можно рассматривать как совокупность наноразмерных химических «реакторов», формирующихся самопроизвольно из молекул ПАВ (рис. 5.11–5.15), в которых протекают реакции между сольватированными катионами металлов и анионами осадителя [24–26, 31, 41, 50, 87]. Мицеллярный синтез считается наиболее эффективным из всех известных методов для достижения высокой дисперсности, гомогенного распределения смешанных оксидов металлов по реакционному объему и узкого распределения частиц по размерам. Кроме того, в условиях мицеллярного синтеза возможно направленное создание широкого спектра структур и размеров наночастиц [50].

В микроэмульсионной системе компоненты дисперсной фазы постоянно сталкиваются, **коалесцируют** и вновь разрушаются, что приводит к постоянному обмену их содержимым. Обмен в процессах столкновений нанокапель или мицелл определяется их диффузией. Обмен регулируется взаимодействием адсорбционных слоев ПАВ и гибкостью межфазной поверхности. Обратные мицеллы и обратные эмульсии активно используют для синтеза кластеров, при этом **внутренний объем обратной мицеллы служит нанореактором.** С этой целью смешивают две идентичные обратные микроэмульсионные системы, водные фазы, содержащие, например, вещества A и B, о которых известно, что при их взаимодействии образуется труднорастворимое соединение C. При коалесценции мицелл в результате обмена веществами и появляются новые соединения C и D (рис. 8.2).

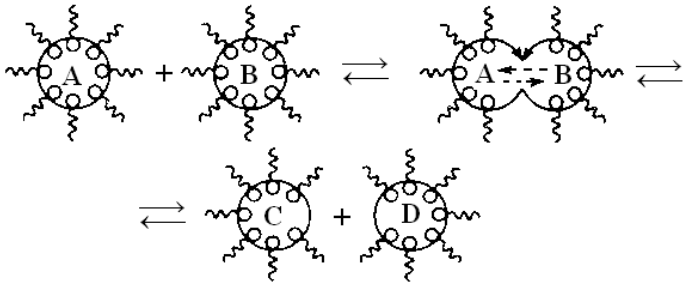


Рис. 8.2. Схема реакций в обратных мицеллах [25]

Синтез в обратных мицеллах открывает значительные перспективы формирования кластеров различного химического состава и формы. Кластеры металлов получают путем введения в микроэмульсию, содержащую соль металла, восстановителя (водорода или гидразина) либо пропусканием через эмульсию углекислого газа или сероводорода. Таким способом были получены кластеры платины, палладия, родия, иридия с размерами наночастиц 3–5 нм [25, 26]. Также были получены биметаллические кластеры платины и палладия. Путем синтеза в обратных мицеллах получены кластеры металлов и полупроводников: CdS, CdSe, CdTe, SnO_2, TiO_2, Fe_2O_3, MoS_2, InAs, GaP, GaAs, BiI_3, SiO_2 и т.д. [25, 26, 41, 50, 64, 100].

Химические реакции с участием прямых и обратных мицелл активно используют для синтеза кластеров размерами от 1 до 10 нм. Например, для получения кластеров Ag_2S применяют микроэмульсии, содержащие два типа обратных мицелл, – с Na_2S и Ag – ПАВ. В результате столкновения, коалесценции (слипания) и обмена содержимым водной фазы образуются кластеры Ag_2S, причем их размер регулируется размером мицеллы. Размер кластеров увеличивается в указанном интервале с ростом размера обратной мицеллы от 3 до 5.8 нм.

Для освобождения кластеров из мицеллы ее разрушают, применяя тиолы, растворяют образовавшиеся кластеры в подходящих растворителях, например, в бензоле, потом раствор фильтруют и затем выпаривают. Таким способом можно получить монодисперсные (с размерами до 10 нм) кластеры, пассивированные тиолами, например, додекантиолом. Затем эти кластеры высаживают на подложки и формируют упорядоченные наноструктуры – коллоидные кристаллы. Подобные двух– и трехмерные нанокристаллы синтезирова-

ны из металлических кластеров золота, кобальта, серебра, кластеров оксидов и халькогенидов металлов. В качестве пассиваторов поверхности кластеров используют алкантиолы, алкилфосфины и дитиолы.

На ход реакций образования кластеров в микроэмульсиях влияет ряд факторов. В первую очередь это соотношение водной фазы и ПАВ в наносистеме, затем структура и свойства солюбилизированной водной фазы, динамика микроэмульсий, средняя концентрация реагирующих веществ в водной фазе и природа ПАВ. Размер кластеров, образующихся в полости обратной мицеллы, контролируется путем изменения ее размеров. Размеры кластеров, синтезированных в обратных мицеллах, зависят от природы ПАВ.

Преимущество метода синтеза в обратных мицеллах заключается в том, что образование наночастиц осуществляется в полярном ядре обратных мицелл, в организованной среде, способствующей формированию стабильных наноструктурных агрегатов. В то же время оболочка мицеллы создает определенные ограничения для роста этих агрегатов, позволяя получать частицы контролируемых размеров. Использование обратных мицелл при синтезе позволяет увеличить время жизни наночастиц в воздухе до года и более. Недостатком метода является невозможность полной очистки наночастиц от ПАВ.

8.1.6. Стабилизация наночастиц полимерами и блоксополимерами

Для управления размерами и дисперсностью, стабилизацией наночастиц широко применяют полимеры и блоксополимеры [11–20, 37, 39, 59, 60].

Синтез наночастиц металлов осуществляется в полимерах (рис. 5.5) и агрегатах амфифильных блок-сополимеров (рис. 5.9, 5.10). Примерами таких систем являются ядра блоксополимерных мицелл полистирол-поли-4-винилпиридина, полиэтиленоксид-поли-2-винилпиридина, содержащие наночастицы Pd и Pt. Строение частиц металла контролируется скоростью восстановления, которая определяет скорость зарождения и роста коллоидов и позволяет направленно синтезировать наночастицы разной архитектуры. При этом сначала готовят раствор полимера, а потом к нему добавляют соответствующее соединение металла, например, $Pd(CH_3COO)_2$. Реагенты перемешивают до гомогенного состояния, затем добавляют восстановитель $NaBH_4$. Использование более слабых восстановителей гидразина или водорода приводит к формированию более крупных наночастиц металла [50].

Наночастицы металлов Pd и Pt, Ru формируют в микрополостях сополимерных структур. Так в качестве полимерной матрицы с успехом используют сверхсшитый полистирол (СПС) (формальная степень сшивки 200%, внутренняя поверхность 1500 $м^2/г$, размеры пор около 2–3 нм, а размеры гранул полимера ~ 30 мкм [59]. При этом высушенную под вакуумом навеску СПС пропитывали раствором металлического прекурсора (Na_2PdCl_4, H_2PtCl_6) в селективном растворителе, обрабатывали восстановителями $NaBH_4$, N_2H_4, H_2. Далее следует отмывка от ионов хлора и сушка под вакуумом.

Так, при совместной конденсации на холодную поверхность паров металлов с полимерами (паров n–ксилилена), полимер включает и стабилизирует кластеры металла в диапазоне 2–8 нм, они имеют глобулярный характер. Пленки таких материалов извлекают из реакционных сосудов для дальнейших исследований. Они используются как сенсоры на газы, например, CO_2, O_2, влажный аммиак и др.

Для стабилизации наночастиц серебра используют мономеры акрилового ряда, которые полимеризуются одновременно с синтезом наночастиц, такие варианты стабилизации особенно эффективны. Наиболее эффективен полиметилметакрилат, создающий на поверхности наночастиц препятствующую агрегации полимерную оболочку.

Агрегативно устойчивые (до 160 дней), регулируемые по размерам дисперсии наночастиц золота получены ультрафиолетовым восстановлением Au^{3+} золотохлористоводородной кислоты в растворах хитозана (со спиральной конформацией молекул хитозана ~ 2 нм, и с конформацией статистического клубка ~ 5 нм).

Для получения одинаковых по размерам и длительное время стабильных квантовых точек селенида кадмия CdSe синтез ведут из органических соединений диметил кадмия и триэтилсилилселена в растворителе три-n-октилфосфине. Далее при перемешивании и поддержании температуры синтеза 300°С проводили «старение», дозревание частиц до требуемого размера. Следует отметить, что наиболее монодисперсные системы получают при длине углеводородной цепочки при фосфоре не менее 8–10. Но такие частицы нерастворимы в воде, а растворимость необходима для медико-биологических исследований, ведь жизнь построена на водной основе. Поэтому частицы CdSe покрыли еще кремнийорганическим соединением. Такие квантовые точки очень стабильны, имеют длительный срок хранения, а перед использованием их гидролизуют щелочью и промывают водой.

8.1.7. Синтез и стабилизация наночастиц в дендримерах

Для предотвращения агрегирования наночастиц металлов и их соединений используют **дендримеры** (рис. 4.12–4.14, 4.31), которые можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие корректировать определенные размеры частиц [38, 42–44]. Дендримеры – новый тип макромолекул, сочетающих высокие молекулярные массы и низкую вязкость растворов с наличием объемной формы и пространственной структуры. Дендримеры могут включать атомы, ионы или наночастицы металлов в свою структуру, стабилизировать и инкапсулировать наночастицы (рис. 8.3 – 8.5). Структура дендримеров содержит внутреннюю полость и внешнюю функциональную оболочку. **Внутренняя полость** может эффективно удерживать различные атомы, молекулы и наночастицы (рис. 8.3 – 8.5).

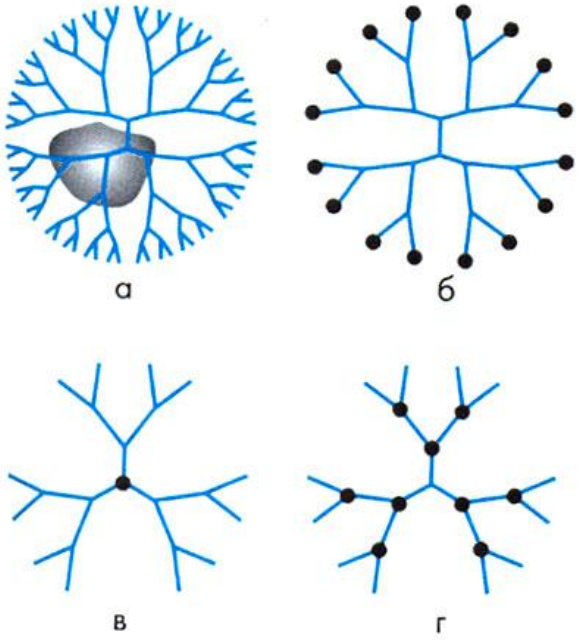


Рис. 8.3. Металлодендримеры:
а – инкапсулированная дендримером наночастица, б – дендример, модифицированный на периферии ионами или комплексами металлов, в – дендример с металлом в качестве ядра, дендример с металлами как центрами ветвления [43]

Наночастицы Pd стабилизированы (инкапсулированы) триазолильными дендримерами с ферроценильными периферийными группами. $Pd(OAc)_2$ координировался с триазольными фрагментами дендримеров (0, 1 и 2 генераций) в присутствии метанола. Каждый триазольный фрагмент присоединяет одну молекулу $Pd(OAc)_2$. Метанол при этом играет роль восстановителя. Дендримеры G_0 окружают и стабилизируют наночастицы Pd (рис. 8.4 а), а уже дендримеры G_1 и G_2инкапсулируют наночастицы (рис. 8.4 б).

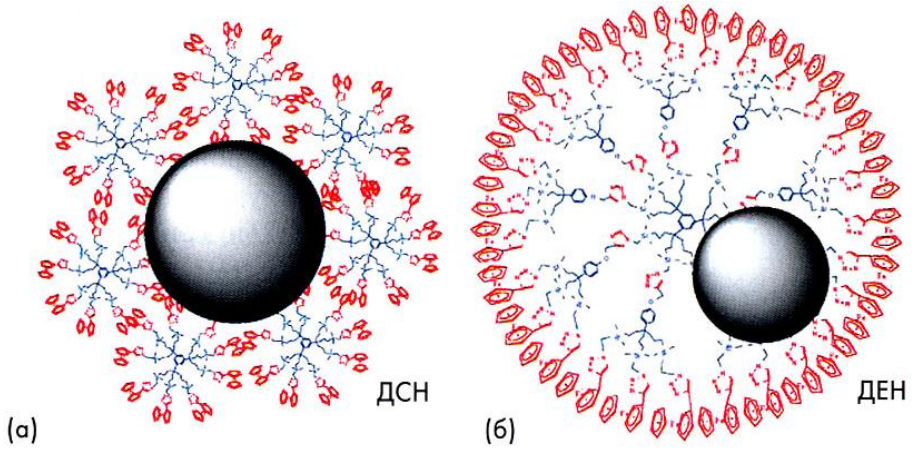


Рис. 8.4. Наночастицы Pd стабилизированная (а) иинкапсулированная (б) ферроценилдендримерами [43]

Причем, в дендримерах G_0 размеры наночастиц больше. Если восстановление Pd(II) до Pd(0) проводить с использованием $NaBH_4$, то размер наночастиц, стабилизированных дендримерами G_0, составляет 1 нм (вместо 2,8 нм в метаноле). Для дендримеров G_1 и G_2 тип восстановителя не влияет на размеры инкапсулированных наночастиц.

На рис. 8.5 представлена схема внедрения ионов Pd^{2+} в структуру полиамидоаминового дендримера четвертой генерации (1), восстановления их $NaBH_4$ с образованием инкапсулированных наночастиц диаметром 1 нм (2). Затем возможно введение таких структур в поры мезопористого диоксида кремния (3).

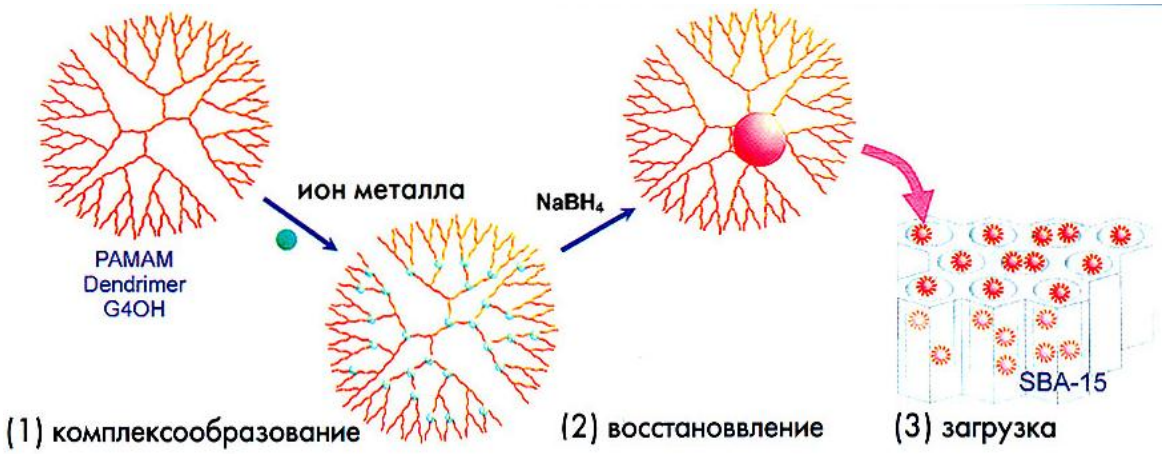


Рис. 8.5. Схема формирования наночастиц Rh и Pt, инкапсулированных дендримерами и внедренных в мезопористый оксид кремния [43]

Синтез дендримерстабилизированных наночастиц золота проводят следующим образом [43]. Монодисперсные сферические полиамидоаминные дендримеры хорошо проницаемы для низкомолекулярных реагентов. Добавление $HAuCl_4$ к водному раствору дендримера, содержащего первичные и третичные аминогруппы, приводит к появлению протонированного дендримера с $AuCl_4^-$ в качестве противоиона. При восстановлении анионов $AuCl_4^-$ борогидратом натрия получаются стабильные частицы золота размерами 1–5 нм. Изменяя соотношение концентраций противоионов $AuCl_4^-$ и концевых аминогрупп дендримера, можно контролировать размеры частиц. Восстановление ионов золота в дендримере девятого поколения (G_9) при соотношениях дендримеров и $HAuCl_4$ 1:4, 1:2 и 1:1 приводит к получению частиц золота размером 2.5; 3.3 и 4 нм. При соотношениях 1:1 в дендримерах поколений G_6, G_7, G_8 и G_9 формировались частицы золота размером 2; 2.5; 3.2 и 4 нм. Восстановление солей золота и серебра в присутствии модифицированных дендримеров получены частицы со средним диаметром 2 – 6 нм. Дендримеры с небольшим чис-

лом промежуточных звеньев существуют в «открытой» форме, а с большим числом звеньев образуют сферические трехмерные структуры. Плотность звеньев в дендримере примерно вдвое больше плотности клубков линейных полимеров. Дендримеры более высоких генераций обеспечивают эффективную стабилизацию наночастиц, а дендримеры ранних генераций из–за более «открытой» структуры этого обеспечить не могут.

В дендримерах получены наночастицы оксидов, сульфидов, селенидов. Синтезированы композиционные структуры на основе дендримеров и наночастиц – полупроводниковые квантовые точки (агломераты, состоящие из пространственно разделенных квантовых точек, стабилизированных, инкапсулированных дендримерами).

Внешняя функциональная оболочка дендримера может содержать молекулярные фрагменты, распознающие другие молекулы или ионы (рис. 8.5 б).

В настоящее время ученые научились удерживать ионы металлов на поверхности дендримеров с помощью хелатных групп. Такие дендримерные «метки» на основе гадолиния и магния активно используются в качестве контрастов при проведении исследований методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Они позволяют, например, легко проследить «судьбу» введенных в организм подопытного животного стволовых клеток и их миграции. Это особенно важно в случае клеток, подсаженных в мозг.

Благодаря соприкасающимся «ветвям» разветвленной молекулы образуются внутренние полости, в которых могут находиться различные небольшие молекулы, химически не связанные с дендримером. В полости могут вводиться различные лекарственные препараты, что позволяет обеспечивать их длительное лечебное действие.

Одной из медицинских проблем является поиск эффективных кровезаменителей. Компания «Дендритех», одна из основных производителей дендримеров, разрабатывает кровезаменители на основе дендримеров – водорастворимых высокофторзамещенных полимерных цепей.

Группа Д. Бейкера синтезировала дендримеры, к внешней оболочке которых химически прикреплены: молекулы лекарственных противоопухолевых препаратов (метатрексат), молекулы фолиевой кислоты; молекулы флюоресцеина. Использование дендримеров, носителей метатрексата, снижает скорость роста опухолей на порядок.

Группа исследователей из Мичигана предложила метод локального радиационного воздействия на злокачественные опухоли (с помощью полиамидоамино–дендримеров, содержащих атомы золота, превращаемые в радиоактивные изотопы потоком нейтронов уже в местах локализации опухолей) [43].

Дендримеры могут также удерживать вещества с радиоактивной меткой, что можно применить для диагностики различных заболеваний. Открывается много и других возможностей применения в биологии, медицине, фармакологии и косметике. Высокая степень функциональности создает возможности для дальнейших применений молекул дендримеров, конструирования новых наноразмерных структур.

8.1.8. Стабилизация наночастиц мезогенами

Мезоморфное, или жидкокристаллическое, состояние вещества по свойствам занимает промежуточное положение между твердокристаллическим и изотропно–жидким. Жидкие кристаллы (ЖК), или мезогены, обладают подвижностью жидкостей, сохраняя в то же время типичный для кристаллов ориентационный, а в ряде случаев и трансляционный дальний порядок.

Особенности протекания реакций в жидких кристаллах позволяют использовать их в качестве стабилизаторов наночастиц металлов, а также регуляторов их размеров и формы [45, 46].

Так получены нематические ЖК, нанокомпозиты из наночастиц серебра, стабилизированных в матрице цианобифенила, при этом формируются метастабильные π–комплексы атомов металла с молекулярными димерами цианобифенила. При повышении температуры устойчивость комплексов падает и происходит агрегация атомов серебра в анизотропной жидкокристаллической матрице [16].

При взаимодействии атомов и малых кластеров металлов при низких температурах формируются и стабилизируются либо молекулярные комплексы, либо частицы металла различных размеров в окружении лигандов. При последующем нагревании подобные образования, стабилизированные низкими температурами, распадаются с освобождением активных частиц металла, которые, в свою очередь, вступают в реакции с другими соединениями. Эти соединения могут присутствовать в системе или вводиться в нее специально в процессе нагревания. Для реализации этого подхода необходима информация о термодинамических и кинетических особенностях систем, включающих частицы металла и стабилизирующего лиганда.

Так, введение в систему серебро−5цианодифенил в качестве третьего компонента бензола или декана приводит к увеличению степени связывания металла, которое вызвано увеличением общей молекулярной подвижности в твердой фазе. Макромолекулы стабилизатора могут не только обеспечить высокую стабильность получающейся дисперсной системы, но и непосредственно участвовать в процессе ее формирования, контролируя размер и форму растущих наночастиц. Например, поликарбоновые кислоты акрилового ряда благодаря наличию ионизированных карбоксилатных групп взаимодействуют с катионами металлов, связывая их в прочный комплекс (1); восстанавливают их под действием света непосредственно в этом комплексе (2) и стабилизируют последовательно образующиеся в ходе синтеза малые заряженные кластеры и наночастицы металла.

Большой интерес представляет стабилизация наночастиц жидкокристаллическими мезогенами [45, 46].

Особенность молекулярной структуры жидкокристаллических дендримеров заключается в их регулярной суперразветвленной структуре, монодисперсности, (что выражается в синтетически заданном строго определенном размере (нанометровый диапазон) макромолекулы, отсутствии сетки зацеплений, типичной для линейных макромолекул), и высокой плотности анизометричных концевых мезогенных групп, которые ответственны за образование жидкокристаллического порядка в системе. Каждая молекула ЖК–дендримера может быть представлена в виде сферы, внутренняя часть которой состоит из немезогенной дендритной матрицы, а наружная поверхность образована мезогенными фрагментами, присоединенными к матрице через алифатический спейсер (рис. 8.6).

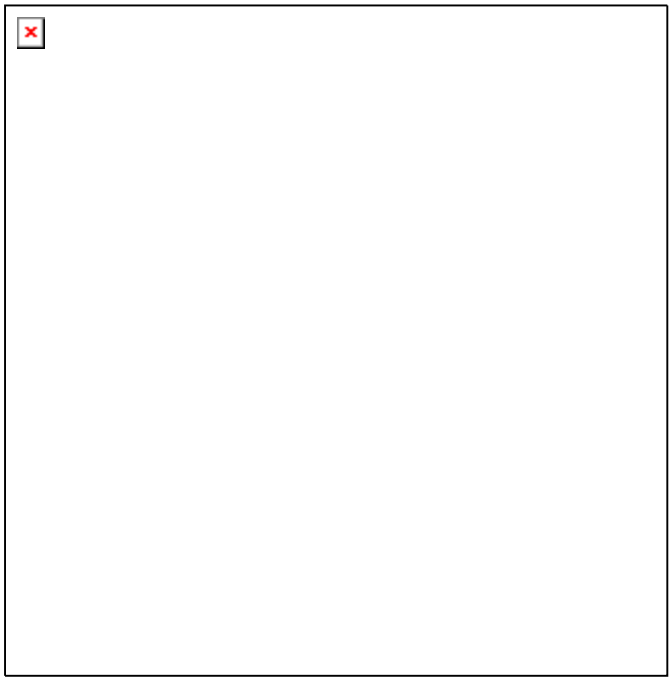


Рис. 8.6. Схематическое изображение молекулы ЖК–дендримера с концевыми мезогенными группами [46]

Молекула ЖК–дендримера является «микрогетерогенной» системой, причем формирование конкретных типов мезофаз такими молекулами существенно зависит от соотношения энтальпийного и энтропийного факторов. Энтропийный фактор выражен стремлением ветвей дендритного ядра к изотропному распределению в пространстве, а энтальпийный – тенденцией концевых мезогенных групп к взаимодействию и образованию анизотропных ЖК фаз. Таким образом, ЖК–дендримеры являются ярким примером конкуренции между энтропией и энтальпией внутри одной молекулы и каждая из этих сил сконцентрирована в определенной ее части.

Карбосилановые ЖК–дендримеры с первой по пятую генерации с концевыми метоксифенилбензоатными, бутоксифенилбензоатными и цианбифенильными мезогенными группами (рис. 8.7) широко используются для получения низкомолекулярных и полимерных жидких кристаллов.

Такая структура является микросегрегированной и может быть представлена в виде чередующихся слоев, состоящих из карбосилановых дендритных матриц.

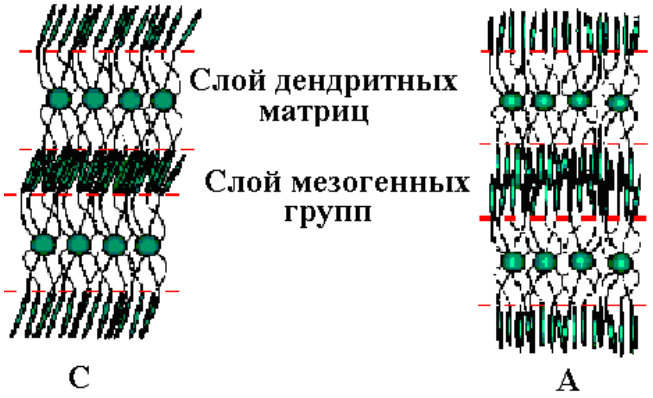


Рис. 8.7. Схема упаковки ЖК–дендримеров с концевымимезогенными группами в смектических С и А мезофазах [46]

Внутренняя структура супрамолекулярных колонок выглядит следующим образом (рис. 8.8).

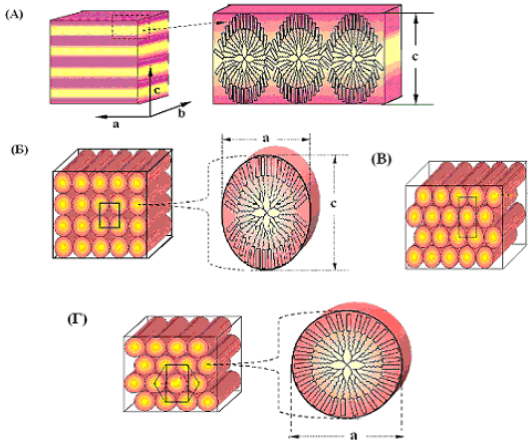


Рис. 8.8. Модели структур, образованных жидкокристаллическими дендримерами:
А) ламелярная; Б, В) колончатая с ортогональным расположением колонок эллиптичекой формы;
Г) колончатая с гексагональным упорядочением колонок круглой формы [46]

Внутреннюю часть структуры составляют аморфные дендритные ядра молекул, а мезогенные группы располагаются только на внешней поверхности колонки и ориентированы в направлении кристаллографической оси *c*. При повышении температуры наблюдается тенденция молекул ЖК–дендримеров к сферической геометрии, что является причиной постепенного разрушения ламелярной структуры.

8.1.9. Самоорганизация кластеров в сверхтонких слоях нематических жидких кристаллов

Наномолекулярные нематические жидкие кристаллы (НЖК) на поверхности имеют гомеотропную ориентацию относительно подложки. На самой подложке образуется смектический монослой толщиной, равной длине молекулы (~ 2 нм), а выше формируется наномолекулярный слой НЖК толщиной 2,2 – 60 нм [98]. В таких двумерных слоях образуется множество кластеров, имеющих правильную геометрическую форму, близкую к геометрии правильных кристаллов: пирамиды, так называемые хат- и рафт-структуры с симметрией C_{nm}, где n = 2,3,4,5,6,7,8…∞, конусы, нанопулы (рис. 8.9).

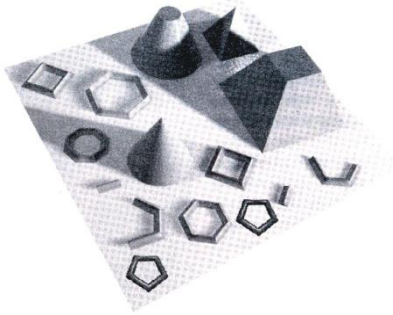


Рис. 8.9. Примеры нанокластеров в нанослоях НЖК [98]

Так на скол слюды наносили каплю НЖК (N-(n-метокибензилиден)-n-бутиланилин), а потом сдували сжатым воздухом в течение часа. При этом на поверхности слюды формировался двумерный нанослой смектических жидких кристаллов. В нем самопроизвольно формируются устойчивые топологические дефекты в виде стенок шириной ~ 50 – 60 нм и длиной 180 – 200 нм. Далее идет переходная область, где реализуется фазовый переход СЖК → НЖК, а выше самоорганизуется слой НЖК. В этом слое наблюдается множество различных топологических дефектов (кластеров, солитонов, нанопулов – топологических бассейнов) с глубиной до 30 нм и эффективным диаметром до 2000 нм. Некоторые из них имеют поворотные оси симметрии четвертого и шестого порядков. Вопреки принципу Кюри нанокластеры образуются в виде пирамид конусов, хатов, рафтов и нанопулов, имеющих ось вращения перпендикулярно поверхности слюды (рис. 8.9).

8.1.10. Получение наночастиц на носителях

В последние годы разработаны способы синтеза наночастиц металлов на поверхности более крупных сферических частиц полимеров (рис. 8.10) [18, 37].

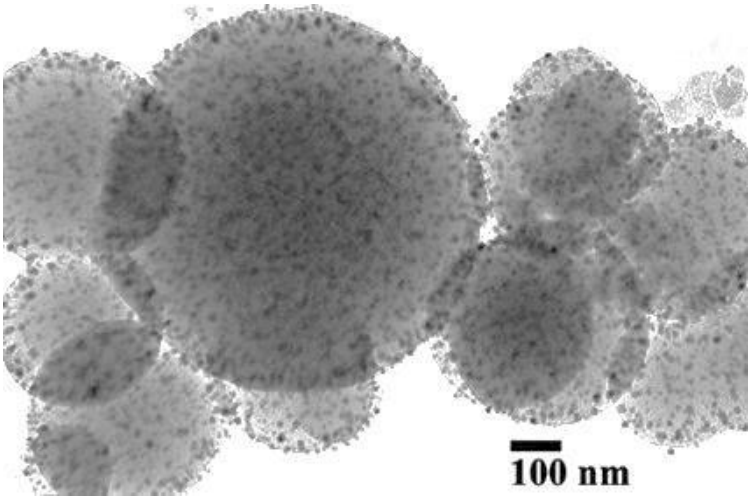


Рис. 8.10. Наночастицы серебра на поверхности сфер [18]

Подобные композиционные материалы нашли широкое распространение в качестве катализаторов и газовых сенсоров [155].

8.1.11. Золь–гель технологии синтеза наночастиц

Наиболее доступным и эффективным методом синтеза наночастиц, наносистем и нанокомпозитов считается золь–гель технология, представляющая собой химический конденсационный метод синтеза в жидкой фазе [7,8, 26, 28–30, 51–53, 156]. Золь–гель технология – процесс получения материалов с определенными химическими и физико–химическими свойствами, включающий важнейшие стадии **получение золя и последующий перевод его в гель.** Эта технология позволяет проводить синтез в оптимальных условиях с точки зрения управления свойствами конечного продукта, энергетических затрат и производительности процесса. Метод в сочетании с последующей термообработкой продуктов реакции широко применяется для получения всевозможных оксидных композиционных материалов (как индивидуальных однокомпонентных оксидов, так и многокомпонентных систем или сложных химических соединений типа титанатов, ферритов, силикатов и др.) [47–53, 68–70].

Особенностью **золь–гель** технологии является участие хотя бы одного из реагентов в коллоидном, а других – в истинно-растворённом состояниях. При изменении условий (повышении температуры или увеличении концентрации дисперсной фазы) происходит потеря агрегативной устойчивости коллоидной системы, структурирование золя в гель – желеобразное, «почти твердое тело», содержащее большое количество растворителя. Перевод системы из золя в гель сопровождается формированием упорядоченных систем частиц, обеспечивающих уникальные свойства гелей.

Термодинамическая неустойчивость наносистем с твердыми дисперсными частицами приводит к коагуляции – образованию крупных агрегатов из множества отдельных частиц. Коагуляция – превращение свободнодисперсной системы в связанодисперсную, свойства которой определяются взаимным расположением частиц, агрегатов и их концентрацией. **Коагуляционные структуры** содержат наночастицы, разделенные тонкими пленками жидкой дисперсионной среды или контактирующие друг с другом в отдельных точках – коагуляционных контактах (рис. 5.14).

Прочность коагуляционных структур возрастает при увеличении концентрации частиц. Если частицы имеют форму стержней, волокон, пластинок и т.п., то коагуляционные контакты образуются преимущественно между торцевыми участками частиц. В результате образуется трехмерная структура из дисперсных частиц, в промежутках между которыми находится жидкая дисперсионная среда – **гели.** Образование пространственного каркаса приводит к возникновению структурной вязкости или отверждению системы. Структурирование частиц возможно при возникновении фазовых контактов между частицами, прочность таких контактов достигает прочности самих частиц (образуются конденсационно-кристаллические структуры).

Гели – структурированные золи – представляют собой студенистые тела, механические свойства которых в большей или меньшей степени подобны механическим свойствам твердых тел. Частицы дисперсной фазы соединены между собой в рыхлую пространственную сетку, которая содержит в своих полостях дисперсионную среду, лишая текучести систему в целом. При удалении из полостей геля дисперсионной среды (например, при высушивании гидрогелей желатина) образуются **ксерогели,** способные к последующему поглощению жидкости (набуханию) и переходу в гелеобразное состояние.

Ксерогель может иметь разнообразное микроструктурное состояние с высокой удельной поверхностью, каталитической и электрохимической активностью. В структуре ксерогеля достигается как бы ультрапористое состояние с определённым образом ориентированными элементами структуры: метастабильное состояние с аморфными и кристаллическими областями, кластерами.

Процесс взаимных превращений золь–гель–ксерогель можно выразить схемой (рис. 8.11).

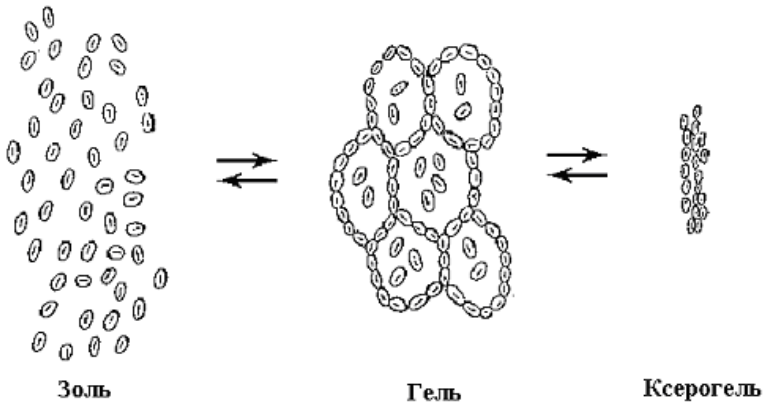


Рис. 8.11. Взаимное превращение золь – гель – ксерогель

Регулированием состояния исходных компонентов и условий получения ксерогелей удаётся получить уникальные вещества с высокотемпературной сверхпроводимостью, заданными электрическими и магнитными свойствами [47–53, 68–70].

На первой стадии золь–гель процесса формируется химический состав продукта, который получают в виде высокодисперсного коллоидного раствора золя. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе 10^{-9}–10^{-6} м.

Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляционных контактов между частицами и началу структурообразования – гелеобразования (вторая стадия золь–гель процесса). **Коагуляционные структуры** характеризуются низкой прочностью, определяемой ван-дер-ваальсовыми силами, при этом взаимодействие частиц осуществляется через равновесную по толщине прослойку дисперсионной среды. Для коагуляционных структурсила взаимодействия частиц составляет 10^{-11} – 10^{-10} Н/контакт, а расстояние между ними – 10^{-8} – 10^{-7} м. Механическое воздействие на коагуляционные структуры приводит к нарушению контактов между частицами, уменьшению их прочности или к полному разрушению; система утрачивает прочность, но приобретает текучесть. Такие структуры способны к самопроизвольному полному самовосстановлению структуры и механической прочности после устранения механической нагрузки – в этом заключается явление **тиксотропии.** Дальнейшее повышение объемной концентрации и поверхности дисперсной фазы приводит к постепенному исчезновению способности к тиксотропному восстановлению, а по мере снижения содержания дисперсной фазы теряются эластичные и пластические свойства системы. Тиксотропные свойства коагуляционных структур играют важнейшую роль во многих технологических процессах. Так, например, масляные краски «разжижаются» при нажиме кистью, а после этого затвердевают. Тиксотропными свойствами обладают многие биологические системы (протоплазма, мышечные волокна).

При фиксации частиц в структуре, соответствующей ближней коагуляции, прочность коагуляционных контактов возрастает до 10^{-9} – 10^{-8} Н, а расстояние между частицами снижается до 10^{-9} м. На этой стадии могут возникнуть атомные точечные контакты прочностью 10^{-8} – 10^{-6} Н/контакт. Для повышения стабильности структур, регулирования реологических свойств и управления процессами структурообразования на атомные точечные контакты воздействуют введением добавок ПАВ.

Высококонцентрированные дисперсные системы используют при производстве неорганических веществ и паст. Такие системы обладают высокой пластичностью и практически неограниченной седиментационной устойчивостью.

Коагуляционные силы способны не только сохранять форму геля, но и вызывать постепенное уплотнение геля, сопровождающееся выделением дисперсной фазы из пор геля, уменьшением объема, повышением плотности и прочности (синерезис).

При удалении дисперсионной среды (третья стадия процесса) появляются прочные **фазовые контакты**, при этом тиксотропные свойства теряются и механические разрушения

структуры становятся необратимыми. При высушивании гель превращается в твердое тонкопористое тело (ксерогель) с **конденсационно-кристаллизационной** структурой. Регулированием условий сушки можно получить структуры с заданной пористой структурой и размером частиц $10^{-9} – 10^{-6}$м.

Концентрирование золей с последующим гелеобразованием проводят **упариванием, экстракцией разбавителями, ультрафильтрацией, диализом** и др.

Разработано много вариантов производства гелевых и капиллярно-пористых материалов, использующих методы внутреннего и внешнего гелеобразования, сопровождающихся массообменом на границе раздела фаз.

При температурах, близких к температурам плавления вещества, происходит разрушение метастабильных «рыхлых» ксерогелевых структур и формирование более плотноупакованных стабильных фаз.

Конденсационные структуры образуются при выделении твердых аморфных частиц из переохлажденных расплавов или пересыщенных растворов. Типичными представителями конденсационных дисперсных систем являются неорганические гели – силикагели или алюмосиликаты. Силикагели образуют аморфную фазу при взаимодействии силиката натрия с кислотой. Образующийся золь кремниевой кислоты после коагуляции образует гель. Вследствие пересыщения дисперсионной среды (Na_2SiO_3) дисперсные частицы геля срастаются с образованием фазовых контактов.

Кристаллизационные структуры возникают в результате сцепления кристаллических дисперсных частиц. Примерами могут быть природные минералы, поликристаллические металлы, композиционные материалы, отвердевший гипс, образовавшийся по реакции

$$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O + 1.5H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

Периодические коллоидные структуры образуются в процессе самоорганизации дисперсных систем, это структуры с дальним порядком, своеобразные квазикристаллы. В качестве примеров можно привести **слои Шиллера** – коагуляционные осадки из пластинчатых частиц, **тактоиды** – анизотропные стержнеобразные агрегаты дисперсных частиц, например, $Fe(OH)_3$, вирусы, бактерии и т.д.

Использование золь–гель технологии эффективно для систем, склонных к образованию аморфных высокодисперсных осадков, устойчивых коллоидных растворов. К их числу относятся, например, соединения ванадия в максимальной степени окисления. Гидратированный пентаоксид ванадия или ванадиевая кислота склонна к образованию полисоединений, которые и образуют коллоидные системы:

$$V_2O_5 \cdot H_2O;\quad HVO_3;\quad H_3VO_4;\quad H_5VO_5;\quad H_3V_3O_9;\quad H_3V_5O_{14};\ V_2O_5 \cdot nH_2O.$$

Монодисперсный золь оксида ванадия примерного состава

$$\{mV_2O_5 \cdot xVO_3^- \cdot yH^+ \cdot H_2O\}^{-(x-y)}\ (x-y)H^+ \cdot nH_2O$$

почти не подвержен старению.

При дегидратации коллоидных растворов на основе пентаоксида ванадия получают гели и «рыхлые» ксерогели, способные внедрять в свою структуру ионы щелочных металлов химическим или электрохимическим путем. Благодаря этому они эффективно используются в качестве катодных материалов литиевых источников тока [61, 78].

Для получения ванадиевых бронз методом золь–гель используют реакции взаимодействия различных соединений металлов в водных растворах. Например, для получения литий-ванадиевой бронзы мета-ванадат аммония смешивают с гидроксидом лития (или ацетатом лития) в количествах, необходимых для реакции, гомогенизируют систему, затем добавляют воду и кипятят до застудневания

$$xLiOH + 6NH_4VO_3 \rightarrow Li_xV_6O_{13} + 6NH_3\uparrow + (5+x)H_2O.$$

Затем гель нагревают до оптимальной температуры, определяющей структуру и дисперсность бронз. Для получения монолитов это 500 – 600°С, а для высокодисперсных по-

рошков катодных материалов процессы ведут при более низких температурах. Синтезировано большое количество нанокомпозитов, состоящих из молекул органических соединений, внедренных между ванадий–кислородными слоями ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [29, 30]. Вариации золь–гель технологии весьма разнообразны.

Золь–гель технологию используют при производстве неорганических сорбентов, катализаторов и матриц для катализаторов, синтетических цеолитов, вяжущих веществ, керамики со специальными теплофизическими, оптическими, магнитными и электрическими свойствами, стекла, стеклокерамики, волокон, керамического ядерного топлива, созданию устойчивых металлизированных красок на основе золота, серебра, бронзы и особенно широко для получения строительных материалов.

Наиболее распространены следующие варианты золь–гель технологии:

– гидролиз солей металлов при повышенных температурах;

– частичная нейтрализация соли металла с образованием стабильного гидрозоля соответствующего водного оксида;

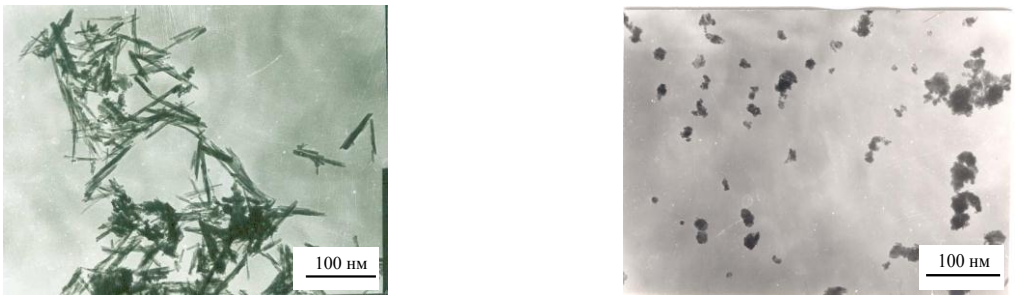
– полная нейтрализация соли металла с последующим промыванием и пептизацией осадка и образованием стабильного гидрозоля;

– гидролиз металлорганических соединений (например, алкоксидов).

Синтез наночастиц ортофосфатов лантаноидов $LnPO_4 \cdot nH_2O$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Y) проводят золь-гель методом: осаждением однозамещенным фосфатом аммония при комнатной температуре и pH около 7 из растворов азотнокислых солей (их обычно получают растворением в азотной кислоте соответствующих оксидов) [56, 57]

$$La(NO_3)_3 + NH_4H_2PO_4 = LaPO_4 + NH_4NO_3 + 2HNO_3.$$

На первой стадии золь-гель процесса формируется химический состав продукта $LaPO_4$ ($LaPO_4 \cdot nH_2O$), который получается в виде высокодисперсного коллоидного раствора – золя – взвешенных частиц дисперсной фазы ортофосфата лантана. За счет введения водного раствора аммиака, приводящего к коагуляции коллоидных частиц ортофосфатов, начинается вторая стадия золь-гель процесса – структурирование золя, образование геля. Если разные соли лантаноидов смешать заранее, то получаются смешанные ортофосфаты. После отмывки и сушки геля образуется ксерогель с равномерно распределенными молекулами разных фосфатов (рис. 8.12). Такие ксерогелевые порошки, запрессованные в таблетки, термообрабатывают на воздухе ступенчато до 1100°C. Их успешно используют иммобилизации радиоактивных отходов актиноидов (Th, U, Pu и др.) [56].



а) б)

Рис. 8.12. Микрофотография наночастиц:
а – $LaPO_4 \cdot nH_2O$; *б* – $HoPO_4 \cdot nH_2O$ (просвечивающая электронная микроскопия) [56]

В основе синтеза наночастиц водных оксидов элементов лежит процесс гидролитической поликонденсации ионов, приводящий к образованию полиядерных гидроксокомплексов, дальнейшая агрегация которых в рамках нуклеационного процесса фазообразования приводит к образованию зародышей и появлению первичных частиц чрезвычайно малых размеров и несовершенной метастабильной структурой. Дальнейшее протекание процессов старения приводит к образованию золя, геля или осадка. Изменение условий

проведения процессов золеобразования (концентрации и соотношения компонентов, температуры, pH и др.) позволяет в широких пределах эффективно регулировать фазовый состав, размер и форму наночастиц.

Агрегативно устойчивые золи и нанодисперсные порошки TiO_2, SiO_2, ZnO, ZrO_2, $BaTiO_2$ получают гидролизом и поликонденсацией алкоксидов [68–70] металлов $M(OR)_4$ в водно–органической среде. Гидролиз алкоксидов $M(OR)_n$, например, циркония с последующей конденсацией можно описать уравнениями:

$$Zr(OR)_4 + 4H_2O = \rightarrow Zr(OH)_4 + 4ROH;$$

$$mZr(OH)_4 = mZrO_2 + 2mH_2O.$$

Аналогично идут реакции с металлами Ti, Zn, Ce, Mo, W и Si.

Реальный процесс более сложный и многостадийный. Зарождение новой фазы происходит в первоначально гомогенном растворе при достижении критических степеней пересыщения. Чем выше пересыщение, тем меньше размер зародышей и больше скорость коагуляции. Важный фактор кинетики фазообразования – растворимость продуктов химической реакции, образующихся в жидкой фазе в ходе гидролиза и поликонденсации.

В зависимости от начальных условий формирования твердой дисперсной фазы процесс может ограничиться образованием золей (особенно в разбавленных системах) или сопровождаться коагуляцией, образованием осадков, гелеобразных структур или твердых гелей. Направление процесса и свойства коллоидной системы, ее агрегативная устойчивость зависят от начальных условий синтеза (концентрации и условий смешения исходных компонентов, величины pH, наличия примесей, характера продуктов реакции, температуры и т.д.), которые часто трудно воспроизводимы. Химические реакции (гидролиз, оляция и оксоляция, комплексообразование, поликонденсация) продолжаются на фоне коагуляционных процессов, поэтому свойства получаемых частиц дисперсной фазы сильно зависят от времени старения системы.

Удаление низкомолекулярных примесей промыванием осадка, диализом, электродиализом или ультрафильтрацией приводит к увеличению толщины двойного электрического слоя на поверхности частиц, преобладанию поверхностных сил отталкивания над силами притяжения, распределению частиц в дисперсионной среде в результате броуновского движения, повышению агрегативной устойчивости дисперсной системы и пептизации. Термин пептизация был введен Грэмом по аналогии с процессом расщепления белков под влиянием фермента пепсина.

Электронно–микроскопические и электронно–дифракционные методы исследования показали, что свежеприготовленные золи оксидов и гидроксидов металлов содержат аморфные частицы размером от нескольких единиц до 100 нм [55]. Если раствор пересыщен относительно всех возможных структурных форм твердого тела, то **наиболее стабильная аморфная фаза образуется прежде, чем более термодинамически устойчивая фаза** (правило осаждения фаз Оствальда, сформулированное еще в 1897 г.). Молекулы и ионы гидроксокомплексов, вошедшие в состав аморфного зародыша, сохраняют свою подвижность внутри этих частиц. Образующаяся система неравновесна и будет стремиться к минимуму энергии Гиббса путем упорядочения структуры – процесса кристаллизации. Благодаря возникновению кристаллических образований внутри аморфной частицы создаются напряжения, и частица распадается на множество мелких, но уже кристаллических частиц.

Коагуляция первичных кристаллов сопровождается срастанием соответствующих граней, ориентированным наращиванием кристаллов, что является причиной мозаичного дефектного характера вторичных кристаллов.

Скорость кристаллизации специфична для каждой коллоидной системы и определяется скоростью образования упорядоченных участков и их количеством. Так частицы золя золота кристаллизуются за 3–5 минут, пентаоксида ванадия – за 1 час, золя гидроксида алюминия – через сутки, золя кремниевой кислоты – через 2 года.

При высушивании золей гидроксидов кремния, металлов формируются гелевые структуры, например известный силикагель SiO_2.

Золь-гель технология – простейший метод для монтажа нанокерамических и стеклянных покрытий.

К настоящему времени золь-гель процесс стал практически стандартным методом направленного синтеза наноразмерных **каталитических оксидных систем**. Использование моно- и гетерометаллических предшественников, зачастую содержащих органические лиганды, например, алкоксидов металлов, позволяет получать более высокодисперсные системы, чем по методу гидролиза неорганических солей металлов в водных растворах. Алкоксиды металлов в золь-гель процессе используют настолько широко, что метод получения называют алкоксосинтезом [68].

8.2. Химический синтез нанокомпозиционных материалов

8.2.1. Механохимический синтез

Одной из наиболее производительных «сухих» химических и нанотехнологий является механохимический синтез, не требующих использования растворов для проведения химических реакций [71–84].

Механохимические реакции – химические превращения, инициированные или ускоренные механическим воздействием. При механическом воздействии (mechanicalmillingandallouing) на твердые смеси происходят процессы измельчения веществ (глава 7), ускорение массопереноса, гомогенизация компонентов смесей и, как следствие, активация их химического взаимодействия.

Особенностью протекания механохимических твердофазных реакций (МХТР) является их многостадийность. Наиболее важные стадии реакций следующие.

Смешивание, гомогенизация исходных компонентов – механический процесс равномерного распределения первоначально отдельных компонентов в однородную смесь для увеличения поверхности соприкосновения реагентов, уменьшения пути реакции. (Ему может сопутствовать противоположный процесс **сегрегации** – разделение смеси на отдельные компоненты). Поскольку смешивание определяет не только скорость, но и полноту протекания твердофазных реакций, разработаны всевозможные смесители; для ультра– и нанодисперсных порошков используют преимущественно смесители периодического действия (барабанные, циркуляционные, диффузионные).

Смешивание сопровождается механическим нагружением, деформацией кристаллической структуры реагентов. При этом происходит **образование, накопление и взаимодействие** всевозможных (точечных, линейных, деформационных, двойниковых и т.д.) **дефектов.** Происходит дальнейшее диспергирование компонентов вещества на отдельные агрегаты. Путем механического размола удается уменьшить монокристаллические зерна до 10 нм (и даже менее), что эквивалентно уменьшению диффузионного пути реакции. При механохимическом синтезе оксидных фаз зачастую используют различные исходные вещества (прекурсоры), которые подвергаются химическим превращениям, инициирующим формирование заданных продуктов реакции.

В твердых телах механохимические реакции вызваны развитием деформаций в напряженном материале и разрушением. В полимерах под действием механических напряжений изменяются расстояния между атомами и валентные углы в основной цепи макромолекулы, что уменьшает энергию активации реакций с участием этих атомов. Распад связей происходит, как правило, по гомолитическому механизму. Продукты разрыва – свободные радикалы – инициируют дальнейшие реакции. При механической обработке смесей полимеров друг с другом или мономерами образуются привитые сополимеры и блок-сополимеры. В присутствии кислорода свободные радикалы инициируют цепное окисление, которое может приводить к глубоким изменениям структуры и свойств (например,

при пластификации каучуков). Пример механохимических реакций в низкомолекулярных органических веществах – полимеризация под действием ударных волн или высокого давления (≈ 10 ГПа) в сочетании с деформацией сдвига.

Разрушение при трении, в том числе поверхностное – **источник активных центров на поверхности.** В веществах с ковалентными связями такие центры – валентно ненасыщенные атомы (например, в кварце – свободные радикалы ≡Si* и ≡SiO* и напряженные связи). В ионных кристаллах химическая активность может быть обусловлена изменением энергии электростатического взаимодействия между ионами при разупорядочивании структуры. Кроме того, на поверхности возникают заряженные центры, которые создают электрические поля высокой напряженности. В этом случае механохимические реакции могут быть инициированы либо непосредственно теми центрами (например, полимеризации), либо газовым разрядом и эмиссией заряженных частиц. В металлах высокой реакционной способностью отличаются атомы, расположенные вблизи дислокаций. В водной среде на поверхности напряженного металла в местах выхода скоплений дислокаций создаются локальные изменения электрохимического потенциала, и эти точки становятся очагами коррозии.

Разрушение и трение могут вызвать кратковременное возбуждение атомов и молекул в приповерхностном слое вещества. С такими короткоживущими состояниями связаны реакции, протекающие во время механической обработки индивидуальных веществ и их смесей (например, разложение карбонатов и нитратов, восстановление оксидов при их совместном измельчении с кремнием).

Механические напряжения влияют на реакционную способность компонентов реакции:

1) упругие напряжения изменяют термодинамические потенциалы реагентов, константу равновесия и энергию активации химической реакции;

2) при рассеивании (диссипации) упругой энергии возникают неравновесные промежуточные состояния (например, термически возбужденные), отличающиеся высокой реакционной способностью;

3) деформации перемещают частицы в объеме вещества, интенсифицируя транспорт реагентов. Как правило, в реальных условиях различные пути механического стимулирования химических реакций проявляются совместно.

Термический разрыв химических связей, активированный напряжениями, может привести к полному разрушению тела. Неоднородность деформации по пространству и диссипация энергии деформирования могут вызвать тепловое самовоспламенение и взрыв – быстрое нарастание скорости химической реакции, приводящее к воспламенению реакционной смеси без соприкосновения с пламенем или раскаленным телом. Выделяемое в экзотермических реакциях тепло отводится в окружающее пространство, например путем конвективной теплопередачи к стенкам реакционного сосуда. При стационарной реакции скорость теплоотвода равна или больше скорости тепловыделения. Однако при некоторых условиях тепло не успевает передаваться в окружающее пространство, вследствие чего температура разрушающей смеси повышается, скорость реакции увеличивается, что приводит к еще большему разогреву смеси и **тепловому взрыву** (характерен для всех реакций с достаточно большим выделением тепла и не слишком малой энергией активации).

К твердофазным реакциям относят: образование и превращение минералов, реакции, протекающие при обжиге, получение цементов и катализаторов, деструкцию и окисление полимерных материалов; окисление металлов и сплавов; синтез тугоплавких и термостойких материалов, горение и взрывы твердых веществ, многие металлургические процессы и др.

Глубина протекания твердофазных реакций характеризуется либо **степенью превращения** – отношением количества вещества, вступившего в реакцию, к его исходному количеству, либо **выходом реакции –** отношение количества полученного продукта к исходному количеству реагента.

Для получения нанокристаллических оксидов и нитридов с наноразмерами частиц проводят механический размол металлов в планетарных или вибромельницах в атмосфере

кислорода или азота [72, 76, 83]. Нанокристаллические карбиды TiC, ZrC, VC и NbC со средним размером частиц 7 ± 1 нм получают путем 48-часового размола порошков металла и углерода в планетарной шаровой мельнице. Образование карбидов начинается уже через 4 – 12 часов после начала размола. Порошки относительно стабильны по отношению к нагреву.

Нанокристаллические порошки карбида титана получают при размоле смеси порошков титана и графита в соотношении 44:56. Через 3 часа размола исходные вещества в смеси рентгенографически не идентифицируются, а композитные частицы Ti/C имеют размеры ~ 1 мм (первая стадия). В течение 4 – 5 часов размола протекает, собственно, твердофазная реакция синтеза карбида титана кубической структуры B1 с крупными частицами размером 800 – 1000 нм (вторая стадия). После 20 часов размола синтез нанокристаллического карбида титана с размерами частиц от 5 до 100 нм практически завершается. Более продолжительный размол системы до 200 ч приводит к гомогенизации нанокристаллического порошка размерами ~ 2 нм, агломерированного в сферические частицы ~ 300 нм. Компактификация порошка в активированной плазме позволяет получить изделия с плотностью до 5.2 г·см$^{-3}$ и размерами зерен < 70 нм [81,83].

Новые перспективы в нанохимии открывает механохимический синтез органических соединений, а также комплексных соединений с органическими лигандами [84]. Механохимический синтез органических соединений эффективен преимущественно для полимеризации органических веществ:

а) соединений с одной двойной связью C=C (алкены, сложные эфиры, кислоты, ангидриды, амиды, имиды, нитрилы кислот, хлориды алкенов и т.д.);

б) алкадиенов (бутадиен, циклопентадиен);

в) алкинов, нитрилов;

г) гетероциклических соединений (триоксан, пиридин, тиофен);

д) ароматическихе соединений (бензол, нафталин, антрацен и т.д.). При этом получаются новые составы, фазы, нанокомпозиты и полимеры.

Недостаток метода МХТР для получения наноматериалов заключается в самой его сути – повышение температуры синтеза для достижения полноты химических и фазовых превращений влечет за собой **спекание** нанопорошков, понижение их дисперсности. Кроме того, происходит загрязнение продуктов веществами мелющих тел и материалов мельниц; отметим также неоднородность дисперсности, большое количество грубодисперсных частиц, недостаточную воспроизводимость химического и дисперсного состава, низкие скорости процессов и большие энергозатраты.

8.2.2. Пиролиз химических соединений

Среди множества методов получения кластеров и кластерных материалов путем химических превращений, инициируемых физическими факторами (тепло, различного типа облучения, механическое воздействие и др.), наибольшее практическое значение получил пиролиз (pyrolysis) – термическое разложение соединений [85, 85,90–93]. Обычно его проводят в бескислородных условиях для предотвращения процессов окисления.

Это один из старых методов получения химических соединений. Подбором особых **исходных реагентов** (их теперь называют предшественниками или прекурсорами) и **термических режимов** их обработки удается получать наноразмерные продукты заданных составов, структур и свойств. Процессы **термических превращений** конденсированных фаз приводят к образованию кластеров металлов, оксидов или нанокомпозиционных материалов. Преимуществом термолиза как метода синтеза наночастиц является экологическая чистота процесса, получение стабилизированных наночастиц относительно высокой концентрации, технологическая чистота и возможность контролирования процесса.

Кластеры могут образоваться в результате химического разложения при высокой температуре твердых веществ, содержащих катионы металлов, молекулярные анионы.

Например, малые частицы Li можно получить разложением азида лития LiN_3. Вещество помещают в кварцевую трубку и нагревают в вакууме до 400°С в установке (рис. 8.13).

При температуре 370°С азид лития разлагается с выделением газообразного азота, а атомы лития объединяются в кластеры. Таким методом можно получить частицы с размером до 5 нм [95].

$$xLiN_3 \rightarrow 3x/2N_2 + xLi$$

Кластеры кремния можно получить разложением силана

$$xSiH_4 \rightarrow xSi + 2xH_2.$$

Разработаны научные основы метода разложения металлорганических соединений (MOCVD, MetalOrganic Chemical Vapour Deposition) [90–93].

Характер процессов термолиза определяется составом металлосодержащих прекурсоров, их фазовым состоянием и условиями протекания реакций. Высокая химическая активность малых кластеров при зарождении и ранних стадиях роста приводит к их самоорганизации и агрегированию.

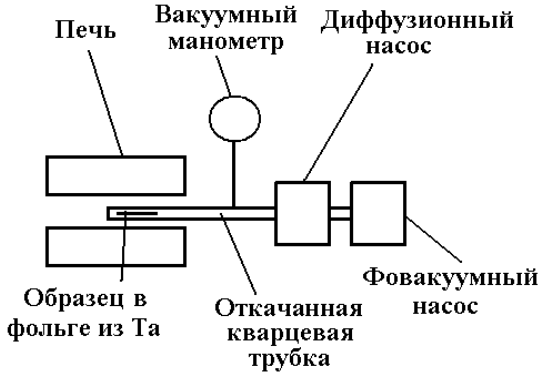


Рис. 8.13. Установка для получения наночастиц путем термического разложения твердых веществ [94]

Использование в качестве прекурсоров (исходных веществ) аддуктов, карбонилов $Me_x(CO)_y$, карбонилнитрозилов $Me_x(CO)_y(NO)_z$, карбонатов, формиатов, ацетатов, π–аллильных комплексов, координационных и металлорганических соединений позволяет стабилизировать кластеры в момент из зарождения.

Высокая реакционная способность органических лигандов, выделяющихся при разложении **металлорганических прекурсоров** в условиях высокотемпературных CVD–превращений, способствует протеканию процессов их пиролиза, сопровождающегося расщеплением С–С и С–Н связей и приводящего к образованию углерода и полимерных продуктов сложной структуры. Такие углеводородные фрагменты обволакивают и стабилизируют кластеры, иногда армируют нанокомпозиционные материалы на их основе.

Механизм процессов термолиза металлокомплексных соединений чрезвычайно сложный и многостадийный. Так пиролиз в инертной атмосфере при 600°С комплексов рутения с органическими лигандами (L – дипиридил, фенантролин) $[RuL_3](OH)_2$ позволяет получить кластеры рутения диаметром 1.5–2 нм в Ru–С–композите с удельной поверхностью 424–477 $м^2/г$. Содержание рутения составляет 20–32 % (масс.). Рутений находится предпочтительно в виде ассоциатов плоских Ru_6–гексагонов диаметром 1–3 нм, вокруг которых в процессе пиролиза наслаивается графитоподобный углерод. Параллельно ориентированные турбостратные слои углерода с межслоевым расстоянием около 0.34 нм огибают кластеры рутения и плотно прилегают к ним, предотвращая спекание. Строение получаемого композита можно представить как совокупность кластеров–ядер рутения, и внешней оболочки турбостратного углерода.

Термическим разложением солей получают порошки металлов или оксидов. Термолиз карбоксилатов переходных и тяжелых металлов представляет собой температурно разделенные последовательные стадии дегидратации и распада безводной соли, например,

$$Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O \longrightarrow Fe_2(C_2O_4)_3 + 5H_2O$$

$$3Fe_2(C_2O_4)_3 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + 10CO_2 + 8CO$$

$$Cu(COO)_2 \longrightarrow Cu + 2CO_2.$$

Состав и размеры кластеров (продуктов термолиза) и стабилизирующей полимерной оболочки зависят от температуры, скорости разложения, структуры и состава исходного прекурсора, соотношения массы образца и объема реакционного сосуда, газовой среды. Выделяющиеся кластеры металлов одновременно выполняют роль катализаторов реакций полимеризации органических продуктов пиролиза, которые обволакивают и стабилизируют ядра–кластеры.

Разработан низкотемпературный экстракционно-пиролитический синтез наноразмерных композитов на основе оксидов металлов [95].

Распылительный пиролиз осуществляется путем термических превращений в газовой среде исходных компонентов, находящихся в состоянии тумана (рис. 8.14). В качестве растворителя часто используют этанол. Так в условиях распылительного пиролиза при 450 – 1000°С были получены кластеры никеля и меди из спиртовых растворов гидратированных нитратов [95].

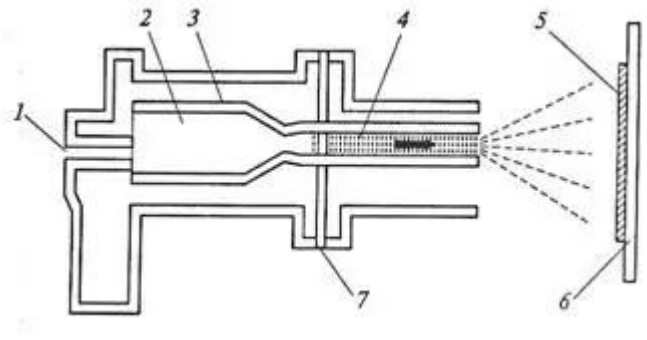


Рис. 8.14. Схема установки газотермического напыления:
1 – ввод газовых смесей; 2 – смеситель; 3 – система охлаждения; 4 – плазменный ствол; 5 – покрытие; 6 – подложка; 7 – ввод порошка

Пиролиз аэрозолей или спрей–пиролиз (aerosolspraypyrolysys, ASP) – отличается разложением аэрозолей растворов, содержащих ионные формы предшественников (рис. 8.15).

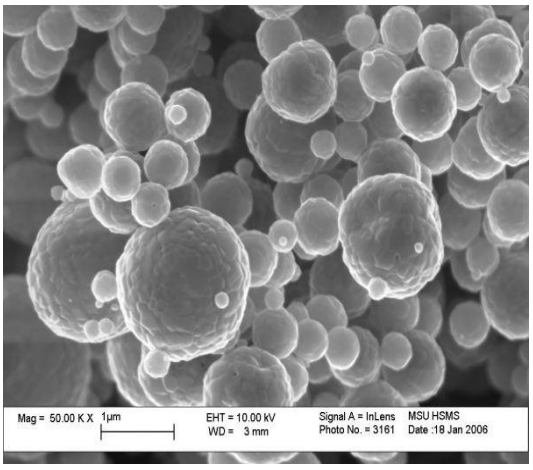


Рис. 8.15. Микросферы литиевой феррошпинели состава $LiFe_5O_8$, полученные методом пиролиза аэрозолей из растворов нитратов при температуре 850°С

Пиролиз металлокомплексов в расплаве (растворе) полимера сопровождается образованием металлов или их соединений в полимерной матрице. Так, разложение аммиачного комплекса $[Ag(NH_3)_2]OH$ при температуре 270–290°С в расплаве изотактического

полипропилена позволяет получить полимерные нанокомпозиты с содержанием 3–15%(масс.) серебра. Размеры частиц серебра при этом составляют 2–25 нм (частицы диаметром < 3 нм рентгеноаморфны, а более крупные – имеют кристаллическое строение). Методика получения металлополимерных наночастиц «класпол» заключается в высокоскоростном термическом разложении металлопрекурсоров (карбонилов) в растворе-расплаве полимер–масло при температурах 250–350°С. Такой метод позволяет получить однородные по составу и размерам наночастицы.

Термолиз металлосодержащих прекурсоров широко используют для получения кластеров металлов в неорганических матрицах [68–70].

Разновидностью пиролиза является **разложение** металлорганических соединений **в ударной трубе**, после чего атомы металла конденсируются из пересыщенного пара [72]. Длинную стальную трубу перегораживают на две неравные части тонкой диафрагмой из алюминиевой фольги. Более длинную часть трубы заполняют аргоном под давлением 1000–2500 Па с примесью 0.1-2% металлорганического соединения. Другая часть трубы заполняется гелием или смесью гелия с азотом до тех пор, пока мембрана не прорвется. При разрыве мембраны возникает ударная волна, на фронте которой температура может достигать 1000–2000 К. Ударный нагрев газа приводит к разложению металлоорганических соединений за несколько микросекунд после прохождения фронта волны, и свободные атомы металла образуют сильно пересыщенный и быстро конденсирующийся пар. Этим способом получают нанопорошки железа, висмута и свинца [72].

Если термическое разложение проводить в сочетании со **сверхзвуковым истечением газов** из камеры через сопло в вакуум, то формируется аэрогель кластеров с числом атомов от двух до миллиона.

Основным недостатком методов термического разложения является получение неоднородных продуктов по составу и дисперсности.

8.2.3. Газофазный синтез

Разновидностью пиролиза является газофазный синтез (Chemical Vapour Deposition, CVD) [96–99, 101,102].

Метод газофазных химических реакций основан на **синтезе наноматериалов в ходе химического взаимодействия в атмосфере паров легко летучих соединений**. Множество газофазных реакций синтеза наноматериалов можно разделить на две большие группы: реакции разложения (одно исходное веществ) и реакции взаимодействия между несколькими реагентами.

Испарение исходного материала осуществляют одним из физических методов воздействия: индукционным, резистивным, лазерным или электронно-лучевым нагревом. Выбор исходных веществ и газовой атмосферы определяется задачами синтеза – химическим составом и размерами частиц продуктов реакции. Конструктивные особенности рабочих установок и термические режимы процессов синтеза позволяют регулировать размеры и морфологию синтезируемых наночастиц.

Принципиальная установка для проведения газофазных реакций приведена на рис. 8.16. Основные закономерности образования кластеров и наночастиц газофазным методом следующие.

1. Формирование наночастиц происходит при охлаждении пара в зоне конденсации и сильно зависит от геометрических параметров, особенностей конвективных потоков.

2. При увеличении давления газа размеры частиц увеличиваются.

3. Использование менее плотного газа (с меньшей молярной массой) способствует уменьшения размеров наночастиц в несколько раз.

Подобные установки (рис. 8.16) используют в промышленности для получения нано– и ультрадисперсных порошков оксидов Al_2O_3, Fe_2O_3,TiO_2, CeO_2, Cr_2O_3, ZnO, In_2O_3, Y_2O_3, ZrO_2 [118].

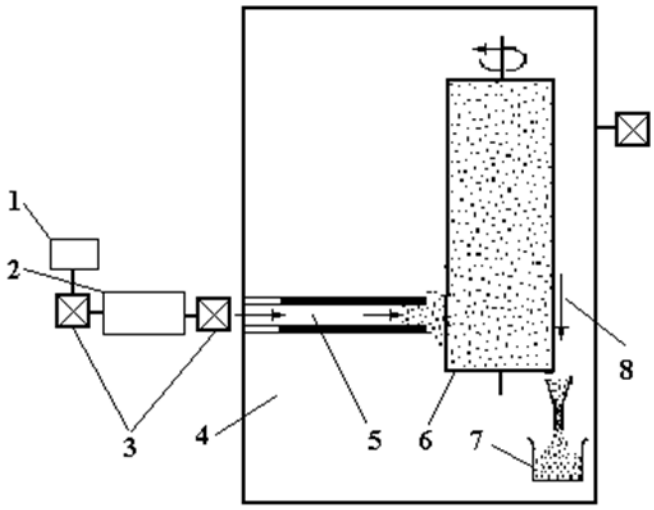


Рис. 8.16. Схема установок для получения нанодисперсных порошков оксидов методом конденсации паров (CVC):
1 – подвод газа–носителя, 2 – источник прекурсора, 3 – регуляторы газового потока, 4 – рабочая камера, 5 – нагреваемый трубчатый реактор, 6 – охлаждаемый вращающийся цилиндр, 7 – коллектор, 8 – скребок [72]

Газофазный синтез самый простой и производительный (~ 20 г/ час) способ получения относительно стабильных нанокристаллических порошков. Однако наночастицы имеют широкий интервал распределения по размерам их эффективных радиусов.

Например, газофазный синтез кластеров нитрида кремния в атмосфере аммиака протекает по реакции

$$3xSiH_4 + 4xNH_3 \rightarrow xSi_3N_4 + 12xH_2.$$

Газофазный синтез оксида цинка из паров металла в кислород–аргоновой атмосфере по реакции

$$2xZn + xO_2 = 2xZnO$$

позволяет получить массивы нанокристаллов на подложке [97, 99] (рис. 2.24, 2.25). В ходе синтеза пары цинка поступают из зоны испарения в зону роста, где вступают в реакцию с кислородом. Температура в зоне испарения 570 – 670^{o}C, а в зоне роста 520–640^{o}C. Важно поддерживать избыток паров цинка к кислороду. Продолжительность синтеза – 5–60 минут. В результате взаимодействия паров цинка с кислородом в зоне роста образуется оксид цинка, который осаждается на подложках, а также на стенках ампулы и реактора. В начальной и центральной областях ростовой зоны образуются однородные массивы наностержней с одинаковыми размерами и ориентацией [97]. Наноструктуры сильно отличаются по размерам, форме и ориентации в зависимости от условий проведения синтеза. Следует отметить высокоразвитую поверхность синтезируемых отдельных частиц, получаемых термическим разложением солей. Процесс образования наноструктур протекает по механизму **пар–жидкость–газ,** а вторичный процесс по механизму **пар–кристалл.**

Разновидности газофазного синтеза наночастиц и нанопленок: химическое газофазное осаждение, активированное плазмой (PECVD); химическое газофазное осаждение, активированное ионным пучком (IBCVD); химическое газофазное осаждение из металлорганических соединений (MOCVD) [72, 93].

8.2.4. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

В 1967 г. советские ученые А.Г. Мержанова, В.М. Шкиро и И.П. Боровинской открыли явление волновой локализации автотормозящих твердофазных реакций. Это открытие имеет популярное название «Явление твердого пламени» [103–104].

Если вещества вступают между собой в экзотермическую реакцию, то выделяющееся тепло в некоторых случаях позволяет получить «твёрдое пламя». Достаточно поджечь поверхностный слой исходной смеси (нагреванием или плазмой), и высвобождающее тепло само обогреет соседние слои, формируя тем самым волну горения. Фронт волны переме-

щается со скоростью несколько сантиметров в секунду, оставляя за собой тугоплавкое соединение. Вначале продукт реакции приобретает аморфную структуру, но при остывании в нём возникнут кристаллы, которые будут расти по мере охлаждения. Меняя температуру и скорость охлаждения вещества, можно влиять на его структуру и, следовательно, характеристики. Если, например, непосредственно после горения продукт резко охладить (т. е. закалить), то он останется в аморфном или микрокристаллическом неравновесном состоянии. Такое вещество может иметь уникальные свойства.

Скрытые от невооруженного взгляда процессы, происходящие на атомно-молекулярном и микроскопическом уровне, проявляют себя в виде ярко светящегося фронта, который распространяется по исходной смеси с определенной (заданной для данных условий) скоростью, оставляя после себя твердые раскаленные продукты. Именно это эффектное зрелище чаще всего и ассоциируется с понятием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), (self-propagating high temperature synthesis).

На атомном уровне происходит разрыв и образование химических связей, разрушение и формирование кристаллической структуры, этот уровень и определяет фазовый состав материала, его химические и физические свойства.

На микроструктурном уровне происходят процессы переноса тепла и вещества, которые определяют кинетику и пути химических реакций. Важную роль при этом играет плавление, растекание и слияние расплавов, зарождение и рост зерен продукта. Результатом подобных процессов является микроструктура конечного материала, которая во многом определяет его механические свойства (твердость, хрупкость, пластичность, и др.) условия.

Процессы макроскопического уровня определяют глобальные условия синтеза и микроструктуру продуктов. Такие процессы как расширение и усадка, образование высокопористых материалов с пенообразной структурой или же беспористых плотных материалов, зависят от макроскопического уровня СВС.

У самораспространяющегося высокотемпературного синтеза много достоинств. К числу основных достоинств относятся высокая чистота продукта, предсказуемость его состава и полная безотходность процесса. Использование вместо электрической дешёвой химической энергии, вместо медленного нагрева – быстрого саморазогрева, вместо сложной высокотемпературной аппаратуры – относительно простых приборов, делает данную технологию одной из самых прогрессивных. Самораспространяющимся высокотемпературным синтезом можно получать твёрдосплавные режущие пластины, штамповый инструмент, пресс-матрицы, длинномерные электроды для сварки и наплавки, композиционные материалы в виде фольги, листов, полос и т.д.

Весьма прост и оригинален способ получения многослойных изделий. При проведении реакции СВС на металлической подложке (с температурой плавления подложки ниже температуры «твёрдого пламени») конечный продукт может к ней припекаться, если по окончании горения некоторое время остаётся в жидком состоянии. В этом случае он успеет на подложке растечься, подплавить ее поверхность, и в результате получается многослойное изделие. Такой метод используется для восстановления изношенных поверхностей деталей машин. Именно так можно уточнять и повышать износостойкость трущихся узлов и механизмов, изготавливать многослойные трубы.

Методом СВС можно получать порошки самых разных соединений и композиций – карбидов, боридов, нитридов, оксидов, карбонитридов, силицидов, халькогенидов, гидридов, интерметаллидов [104]. Для этого по окончании реакции продукты охлаждают и размалывают, чтобы потом получить из них при помощи спекания требуемые изделия. В некоторых случаях можно спекать образующийся при СВС продукт непосредственно в процессе горения. В этом случае изделие формируется прямо из исходной смеси. Именно так получают керамические детали сложных конфигураций – лопатки турбин на основе нитрида кремния, электроизоляционные втулки из нитрида бора, фильтры и многие другие изделия.

Экстремальные условия, характеризующие процесс (СВС) химических соединений (температура синтеза до 4000°С, скорость подъема температуры 10^3 – 10^4 К/с, скорость горения 1 – 10 см/с), одновременное протекание химического превращения и структурообразования), влияют не только на химический и фазовый состав образующихся продуктов, но и на морфологию, и на размеры частиц. Во фронте горения могут формироваться «первичные» частицы продуктов с размером < 0.1 –0.2 мкм. Формирование структуры продуктов во время химической реакции носит название «первичного структурообразования», а образующаяся при этом структура – «первичная микроструктура продукта». Характерное время химической реакции при СВС составляет 10^{-3} – 10^{-1} с, такая же продолжительность первичного структурообразования. После окончания химической реакции происходит увеличение размера частиц в результате процесса вторичного структурообразования, сопровождающегося собирательной рекристаллизацией. Продолжительность этого процесса зависит от режима охлаждения образца и составляет, как правило, секунды и десятки секунд. При химико-термической обработке измельченного спека СВС–продукта соответствующими растворами происходит растворение дефектных слоев на границе кристаллитов, удаление примесей, в результате чего спек распадается на монокристаллические частицы, размеры которых соответствуют размерам первичных кристаллитов (они при этом сохраняют свой химический состав). Процесс назвали химическим диспергированием [104].

Так синтез нитрида бора из элементов ведут по реакции экзотермического взаимодействия пиролитического бора или гранулированного оксида бора с газообразным азотом в присутствии в шихте порошка металлического магния (как восстановителя), BN (как разбавителя) и некоторых добавок для создания необходимой температуры синтеза.

$$B_2O_3 + 3Mg + N_2 + R \rightarrow 2BN + 3MgO + R,$$

где R – регулирующая добавка. Конечный продукт выделяется химическим диспергированием порошка BN·MgO

$$BN{\cdot}MgO + 2\ HCl \rightarrow BN + MgCl_2 + H_2O.$$

Удельная поверхность порошков нитрида бора примерно 2 – 14 $м^2/г$.

Синтез наноразмерных порошков карбида титана проводят методом СВС с использованием инертного разбавителя хлорида натрия (NaCl инертен к исходным порошкам металлического титана и углерода, а также к получаемому карбиду титана TiC). В процессе горения титана и углерода NaCl, имеющий температуру плавления 1074 К, образует расплав, который предотвращает рост синтезируемых карбидных частиц. Кроме того, хлорид натрия хорошо растворяется в воде и легко отделяется от синтезированного карбида.

Для синтеза карбида титана использовали смесь титана с углеродом, а количество NaCl составляло от 0.2 до 0.7 моль на моль атомов титана или углерода. Из смеси прессовали образцы диаметром 30 и высотой 40 мм. Синтез проводили в стандартном ректоре в атмосфере аргона под давлением 0.5 МПа Процесс горения инициировали импульсом тока (напряжение U = 15–20 В, продолжительность импульса 1.0–1.5 с), который подводился к образцу с помощью вольфрамовой проволоки. Температура горения составляла 1950–2500 К. В процессе горения происходит спонтанная гомогенизация исходной смеси вследствие плавления Ti и NaCl. Размер частиц карбида титана уменьшается с ростом количества хлорида натрия в исходной смеси. Синтезированный карбид титана имеет кубическую структуру B1 с периодом кристаллической решетки 0.433 нм, порошок состоит из частиц неправильной формы размером около 100 нм. По результатам рентгенографических исследований состав продукта близок к стехиометрическому $TiC_{1.0}$ [104].

В настоящее время ученым с помощью СВС под силу создание таких уникальных материалов, как сплавы с «памятью формы», высокотемпературные сверхпроводники, ценнейшие виды металлокерамики, керамика из игольчатых нитридных кристаллов и т.д. Этим методом синтезировано свыше 500 неорганических соединений разных классов (тугоплавкие бескислородные соединения, простые и сложные оксиды, интерметаллиды,

халькогениды, гидриды, фосфиды, и др.). Созданы новые материалы – однородные, функционально-градиентные, композиционные – для различных применений.

Разработан комплекс СВС-технологий: шесть типов (синтез порошков, СВС-спекание, силовое СВС-компактирование, технология высокотемпературных СВС-расплавов, СВС-сварка, газотранспортная СВС-технология) – и свыше их 30 разновидностей.

Апробировано и обосновано использование СВС–материалов в машиностроении (абразивы, твердые сплавы, износостойкие наплавки), в металлургии (огнеупоры и ферросплавы), в электротехнике и электронике (нагревательные элементы, ферриты, высокотеплопроводные электроизоляторы, сверхпроводники), в медицине (материалы с памятью формы) и т.д. В настоящее время организованы малотоннажные производства СВС-порошков и изделий.

В последние годы появилась возможность создания тонких многослойных пленок с наноразмерными слоями (например, путем магнетронного напыления). Исследование горения в таких пленках позволяет изучать влияние гетерогенности среды на особенности СВС-процессов в простейших (модельных) условиях, а также использовать этот процесс для нанесения тонких покрытий.

Большой интерес вызывает создание детонационных СВС-процессов, в которых передача энергии от продуктов реакции в исходную смесь происходит путем ударного сжатия веществ, а не благодаря теплопередаче, как в обычных СВС-процессах.

Технологические достоинства СВС заложены в самом принципе – использовании быстро выделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева вещества от внешнего источника. Благодаря этому многие СВС-процессы даже в простейшем варианте успешно конкурируют с традиционными энергоемкими технологиями.

Использование тепла СВС-реакций позволит создать специальные химические печи с температурой 3000–3500°С и ограниченным временем действия для проведения высокотемпературных физико-химических процессов, создать непрерывные СВС-технологии (по схеме проточного реактора, в который входят реагенты, а выходят продукты) с преобразованием выделенного тепла в электроэнергию.

Вторая задача связана с прямым получением методом СВС (в одну технологическую стадию) изделий заданной формы, размеров, состава и структуры с заданными эксплуатационными свойствами.

В настоящее время активно развиваются исследования СВС-процессов при горении газовзвесей, создаются непрерывные СВС-технологии, основанные на способности горения к неограниченному самораспространению. Перспективно создание специальных камер сгорания (на основе использования элементов конструкций и внутрикамерных процессов авиационных и ракетных энергетических установок), в которые непрерывно вводятся реагенты и выводятся продукты синтеза.

Для синтеза нанодисперсных материалов предлагается использовать управляемые процессы горения порошков простых веществ в потоке активных газов (кислороде, азоте и их смесях) по схеме рис. 8.17 [104].

Высокая производительность и возможность управления свойствами получаемого нанодисперсного порошка реализуются за счёт того, что процесс происходит в вихревой камере сгорания.

В установке исходный порошок металла смешивается с потоком активного газа, после чего поступает в форкамеру в виде канала с внезапным расширением, образуется зона рециркуляции. Воспламенитель поджигает зону рециркуляции, которая в свою очередь поджигает основной поток. Под действием завихрителей поток закручивается, тем самым изменяется давление на оси установки. Пульсирующий вдув газа способствует смещению очага горения от стенок установки к оси и увеличивает время пребывания частиц в камере сгорания, тем самым способствует более полному сгоранию частиц металла. Затем конечный продукт охлаждается холодной дистиллированной водой и поступает в устройство для отбора.

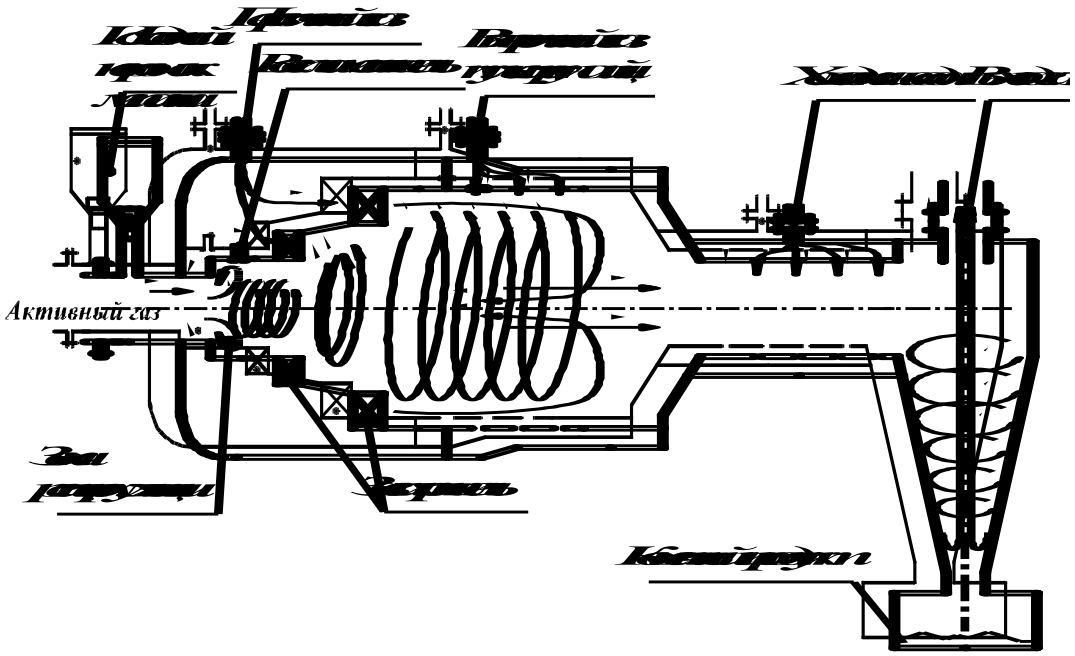


Рис. 8.17. Схема установки производства нанопорошков

Инновационный потенциал СВС технологии состоит в том, что метод получения нанодисперсных порошков обладает высокой производительностью, малой энергоёмкостью вспомогательных операций, отсутствием необходимости подвода энергии извне, существует возможность изменять дисперсность образующегося нанодисперсного порошка в широких пределах за счёт изменения давления и температуры газовой фазы.

8.2.5. Детонационный синтез

Взрыв (shock wave synthesis) открывает уникальные возможности достижения экстремально высоких температур, давлений, плотностей вещества [105–107]. Взрыв – это быстрая химическая реакция с выделением энергии во взрывной камере (детонационной трубе).

Изобретенный в древнем Китае (и вновь открытый в средневековой Европе) порох был первым компактным мощным источником энергии.

Быстрое взрывное химическое превращение называют детонацией. Разница между горением и детонацией – в способе распространения процесса. **Горение** распространяется за счет тепловой волны, переноса тепла от горячих продуктов реакции к непрореагировавшему веществу. Именно поэтому на скорость горения влияют внешние условия. Например, рост давления усиливает теплообмен и ускоряет горение.

Детонацию же распространяет **ударная волна** – весьма сильное и резкое сжатие вещества. Рост давления, плотности и температуры за фронтом волны запускает быструю реакцию (десятые доли микросекунды). Образуется устойчивый комплекс – детонационная волна, состоящая из ударной волны и следующей за ней зоны химической реакции. Выделение энергии в зоне реакции поддерживает ударную волну, так что процесс распространяется с постоянной скоростью, зависящей только от свойств взрывчатого вещества.

Основные детонационные параметры: удельная энергия взрыва, начальная плотность вещества, скорость детонации, давление и температура на момент завершения реакции. При детонации возникают громадные давления в 20 – 30 ГПА, то есть 200–300 тыс. атм., поэтому влиять на детонацию очень трудно. Детонация распространяется устойчиво и стационарно, если разрежение, неизбежно возникающее позади волны из-за разлета продуктов взрыва, не может повлиять на зону реакции. Волны разрежения движутся со скоростью звука. Следовательно, зона реакции должна отделяться от последующего течения поверхностью, из которой газ вытекает со скоростью звука. Скорость детонации не-

сколько превышает скорость звука за фронтом. При малых зарядах детонация затухает. Любая горючая смесь может детонировать, если заряд достаточно велик.

Достоинством детонационного синтеза является возможность получения нанопорошков различных соединений, особенно фаз высокого давления. Однако метод требует специальные помещения и оборудование для взрывных работ, соблюдения особых мер безопасности. Кроме того, недостаточно выявлены управляющие параметры процессов детонации, при которых протекает самоорганизация системы с образованием однородных наночастиц.

Ударно-волновой синтез не имеет аналогов в традиционной химии [105]. Отличительной особенностью такого синтеза является использование откольных микрочастиц в качестве реагентов. Кумулятивный эффект позволяет из плоских или конических выемок в различных металлах получать плотные потоки микрочастиц. Изменением угла кумулятивной выемки, сорта взрывчатых веществ и расстояния до мишени, можно регулировать термодинамические параметры реагентов. Использование в синтезе отрицательных давлений позволяет получать вещества пониженной плотности и рыхлой структуры. Такие рыхлые структуры в макромасштабе можно получать при ударном сжатии в ампуле сохранения нужного материала с примесью взрывчатых веществ. После сжатия ампулы и прессования порошка происходит внутренняя детонация и формируется прочная твердая пена. Пористую структуру в такой пене можно регулировать по размерам пор, их концентрации и топологии.

Формирование наноструктуры при взрывной обработке полимерных композиций [107]. Перспективным способом получения полимерных нанокомпозитов является ударноволновая обработка (УВО) порошковых смесей, в которых под действием высоких давлений и энергий происходят интенсивные структурные превращения, фазовые переходы, размельчение исходных веществ. При воздействии взрыва металл перегревается и диспергирует, а затем конденсируется с образованием частиц размерами 20 – 50 нм. УВО обработка графита и его смесей с металлами (давление 20 – 30 ГПа) позволяет получать нанопорошки алмаза и оксидов металлов.

Наноструктурирование при УВО полимерных порошков осуществляется путем реализации активирующего влияния взрывного воздействия на структурную модификацию составляющих композиты компонентов, что способствует формированию новых структур путем одновременного измельчения исходных фаз до наноразмерных, химического взаимодействия на атомном уровне за счет механохимических превращений, улучшению их адгезионного взаимодействия.

8.2.6. Лазерный химический синтез

Создание лазерных установок – устройств, генерирующих когерентные электромагнитные волны за счет вынужденного испускания или вынужденного рассеяния света активной средой, находящейся в оптическом резонаторе, позволило использовать лазерный синтез как новый метод получения химических соединений, в том числе и наноструктурированных веществ [108, 109]. Особенностью лазерного излучения в отличие от других методов спонтанного электромагнитного воздействия является когерентность и направленность потока. Современные лазеры (оптические квантовые генераторы) охватывают широкий диапазон волн от ультрафиолетового до субмиллиметрового. **Монохроматичность, направленность и высокая интенсивность** лазерного излучения позволяют осуществлять резонансное воздействие на исходные реагенты и продукты химических реакций, что обеспечивает точную локализацию, дозированность, абсолютную стерильность и высокую скорость ввода энергии в химический реактор. При этом возможно исключение влияния стенок реактора и воздействие на химические процессы, происходящие на поверхности раздела фаз, что является большим достоинством лазерного метода.

Если благодаря релаксационным процессам селективность лазерного возбуждения теряется, то лазерное воздействие носит тепловой характер. Если же влияние релаксацион-

ных процессов мало, то становится возможным селективное фотохимическое воздействие, при котором химическая активность атомов и молекул возникает в результате поглощения ими фотонов. Так как энергия активации химических реакций (особенно твердофазных) обычно велика, то селективное фотохимическое воздействие наиболее легко наблюдается при возбуждении электронных состояний атомов и молекул лазерным излучением видимого и ультрафиолетового диапазонов.

Наиболее специфично действие лазерного инфракрасного излучения, которое стимулирует химические реакции путем резонансного возбуждения колебательных степеней свободы молекул. При этом достигается нетепловое стимулирование, когда запас колебательной энергии существенно превосходит среднюю тепловую энергию (лазернохимические реакции). Энергия кванта ИК излучения, как правило, много меньше энергии активации стимулируемой реакции. ИК излучение способно инициировать реакции лишь в том случае, если его интенсивность превышает некоторое минимальное (пороговое) значение, которое зависит от состава и давления смеси реагентов, длительности воздействия на них излучения и других факторов. По лазернохимическому механизму синтезируют многие вещества (например, гидриды бора, фреоны), которые из тех же исходных реагентов другими методами получить не удается. В лазернохимических реакциях достигается равновесие источник – сток с ансамблем вакантных узлов кристаллической решетки. Этот ансамбль вакансий может рассматриваться как идеальный решеточный газ и описываться в рамках обычных приближений статистической физики. На стадии нагрева плотность вакансий несколько отстает от равновесной для соответствующей температуры, а на стадии охлаждения превышает равновесную, т.е. происходит закалка неравновесных вакансий.

Вакансии можно генерировать цугом лазерных импульсов с большой скважностью и длительностью отдельного импульса. Хотя в каждом импульсе рождается не столь много вакансий, как в случае импульса оптимальной длительности, однако благодаря более высокой скорости охлаждения эти вакансии лучше закаливаются. При «технологическом» диапазоне интенсивностей лазерного излучения (10^4 – 10^7 Вт/см^2) существенную роль играет только термическая генерация вакансий.

Применение лазерного излучения в области видимого и УФ излучения позволяет получать высокие концентрации возбужденных частиц за очень короткие периоды времени и осуществлять многофотонные реакции.

Высокая монохроматичность лазерного излучения и пространственная когерентность позволяет фокусировать излучение на площадку размером несколько сотен нм, т.е. локализовать химические превращения в нанодиапазоне. Высокая мощность излучения позволяет достигать большой вероятности индуцированного квантового перехода и, таким образом, переводить в возбужденное состояние значительную долю частиц. Благодаря короткой длительности лазерных импульсов (10^{-10} – 10^{-13} с) можно осуществлять химические превращения очень быстро.

Описанные особенности лазерного синтеза наноструктур ограничивают его широкомасштабное применение, однако весьма эффективно его использование для получения квантовых точек и ям, планарных прецезионных нанообъектов для электроники, спинтроники, плазмоники.

8.2.7. Метод лазерной абляции

Попытки получить чистые кластеры привели к созданию разновидностей лазерного синтеза. Так синтез наночастиц металлов может быть осуществлен лазерной абляцией массивных образцов металлов в жидких средах или микрочастиц в аэрозолях [110, 166]. **Лазерная абляция – это испарение поверхностных атомных слоев твердого тела под действием интенсивного (чаще импульсного) лазерного облучения**. Лазерные процессы легче понять, проанализировав фронт распространения плазмы, например, изображение плазмы на поверхности кремния (рис.8.18).

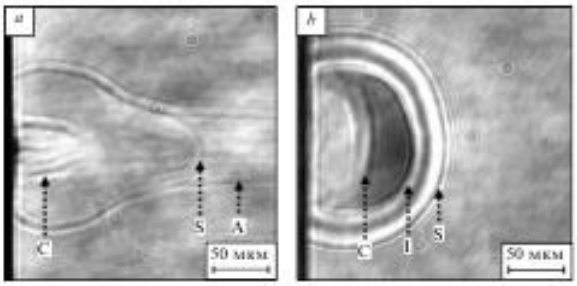


Рис. 8.18. Изображение плазмы, полученное через 10 нс после воздействия лазерным импульсом фемто– (a) и наносекундной (b) длительности на поверхности кремния:
C – контактный фронт между ионизированным материалом мишени и монизированной атмосферой, I – фронт ионизации, S – фронт ударной волны, A – газоразрядная плазма

Если процесс вести в чистом растворителе или в растворе, то испарившиеся атомы соединяются в кластеры в жидкости, процесс их объединения замедлен сольватацией молекул растворителя. Так методом лазерной абляции получают наночастицы серебра. Число кластеров серебра пропорционально мощности лазерного излучения, а их средний размер увеличивается с возрастанием мощности лазера и уменьшением концентрации ПАВ (их обязательно вводят для стабилизации наночастиц). Если лазерную абляцию проводить в растворе ацетонитрила, то средний диаметр кластеров составляет 1.9 нм, а в растворе тетрагидрофурана – 2.4 нм. В последнем растворителе получаются кластеры серебра, покрытые нанооболочкой аморфного углерода.

Микрофотография наночастиц хинакридона, полученных под действием лазерного импульса, представлена на рис. 8.19.

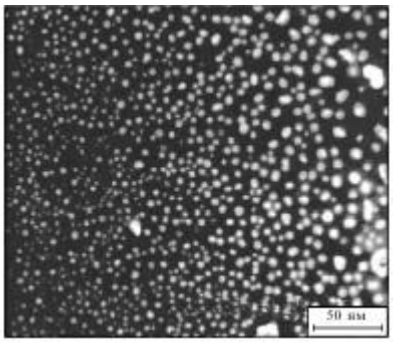


Рис. 8.19. СЭМ-изображение частиц хинокридона, полученных под действием лазерного облучения.
(Длина волны 355 нм, длительность импульса 8 нс, плотность энергии 100 мДж/см^2) [60]

Если лазерным лучом облучать аэрозоли микрочастиц серебра (1.5±0.2 мкм) в азоте, то в результате абляции также происходит нуклеация, агрегация и последующий рост кластеров. При этом распад микрочастицы сопровождается генерацией ударной волны, направленной против потока лазерного излучения, разогревом микрочастиц до критической температуры и инициирует процесс катастрофической конденсации атомного пара.

Этот метод позволяет получать достаточно малое количество наночастиц.

8.2.8. Фотохимический синтез наночастиц и нанокомпозитов

Фотохимическим (photosinthesis) методом получают стабильные моно– и биметаллические наночастицы металлов, оптически прозрачные компактные пленки на поверхности кварца, объемные дисперсии в пористых неорганических (кремнеземные стекла) и органических (фторуглеродная мембрана МФ–4СК) материалах, в твердых полимерах (поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, желатин, латексы) и в жидких средах (глицерин) [111–114].

Сущность фотохимического синтеза состоит в воздействии на химические соединения электромагнитного излучения в оптическом диапазоне длин волн, инициирующего химические превращения. Фотохимический метод достаточно прост и дешев в аппаратурном оформлении, а также имеет ряд достоинств: наиболее чистый восстановитель – кванты света, способный быстро и эффективно восстанавливать ионы многих переходных металлов; высокая воспроизводимость получения наночастиц в широком диапазоне температур и в различных средах.

Возбуждение комплексов переходных металлов в области полос переноса заряда лиганд → ион металла вызывает одноэлектронное восстановление центрального иона. При определенных условиях процесс завершается образованием нульвалентных форм и наночастиц металлов по реакциям:

$$[M^{z+}L_n]_s \xleftrightarrow{h\nu} [M^{(z-1)+}L_{n-1}, L^{\bullet}]_s \rightarrow [M^{(z-1)+}L_{n-1}]_s + L + S^{\bullet}$$

$$[M^{(z-1)+}L_{n-1}]_s \xleftrightarrow{h\nu} (M^{o})_s + [L_{n-1}]_s,$$

где M – металл, L – лиганд, S – растворитель.

Использование высокочувствительных комплексов и акцептирующих матриц (растворителей), выполняющих функцию «вторичного» восстановителя интермедиатов, способствует образованию кластеров металлов. Природа металла и используемых комплексных соединений играют определяющую роль в процессах фотосинтеза.

Дисперсность фотосинтезируемых наночастиц регулируется энергией и интенсивностью возбуждающего света. Следует отметить, что особенностью процессов фотосинтеза является четко выраженный порог минимальной интенсивности возбуждающего света, равный ~ 10^{15} квантов $см^{-2}\cdot с^{-1}$. С ростом интенсивности света уменьшается индукционный период и увеличивается эффективный квантовый выход процесса на стадии фотокаталитического роста наночастиц. Чем больше интенсивность света, тем меньше средний размер частиц, тем уже интервал распределения частиц по размерам.

Вторым регулирующим дисперсность фактором является концентрация исходного комплексного соединения металла, для некоторых систем она носит экстремальный характер.

На дисперсность синтезируемых наночастиц и структуру композиционных материалов существенное влияние оказывают также вязкость дисперсионной среды, геометрические параметры реакционной системы, температура и другие факторы.

Фотосинтезированные наночастицы отличаются узким интервалом дисперсности (монодисперсностью) и высокой стабильностью в пористых стеклах, твердых полимерах (в виде компактных пленок они не претерпевают изменений в течение двух лет).

8.2.9. Электрохимический синтез наноматериалов

Предваряя собственно электрохимический синтез, следует отметить некоторые особенности наногетерогенных электрохимических превращений [115–118, 169].

Особенности электрохимических процессов. Электродный процесс на межфазной границе сопровождается обеднением приграничного слоя реагентом и (или) обогащением образующимися продуктами. Так как скорости диффузии конечны, всегда существует область, в которой концентрация одного или нескольких компонентов зависит от расстояния. Такая область называется диффузионным слоем и обычно рассматривается как составная часть электролита. Равномерность распределения компонентов в диффузном слое нарушается даже в равновесных условиях. Возникающие при этом пограничные области называют «двойным электрическим слоем» (ДЭС). Это название связано с представлениями о металлической и ионной обкладках гипотетического конденсатора, которым моделировали межфазную границу. Заряженные частицы в ДЭС распределяются под действи-

ем различных электростатических взаимодействий и концентраций ионов, снижаются или возрастают при удалении от границы. Распределение концентраций во многом аналогично диффузному распределению зарядов в ионной атмосфере в растворах. Распределение ионов характеризуют параметром, имеющим смысл дебаевской длины экранирования и эквивалентным эффективной толщине диффузной части ДЭС (ионного диффузного слоя ~ несколько ионных монослоев). Аналогично устроена поверхность коллоидных частиц в растворах.

Если для каких-либо компонентов системы возможны специфические взаимодействия с материалом электрода, то между поверхностью и диффузным слоем формируется хемосорбционный слой (плотная часть ДЭС). В подавляющем большинстве систем электрод–раствор плотный слой формируется с участием молекул растворителя или даже исключительно такими молекулами.

Согласно современным представлениям о строении межфазных границ, слои адсорбатов и «края» поверхностных атомов металлического электрода пространственно разделены, между ними имеется зазор, обусловленный выходом электронного газа («электронным хвостом»). В электрохимических системах свойства этого зазора зависят от потенциала (заряда) электрода. На полупроводниковых электродах пространственная дисперсия носителей заряда характерна и для приповерхностных слоев твердой фазы, она составляет несколько атомных (ионных) слоев.

О свойствах электрохимических систем судят по электрохимическим откликам – различным зависимостям электрических сигналов (тока, потенциала, напряжения) от времени, а также от условий поляризации. **Размерные эффекты** возникают в тех случаях, когда параметры системы соизмеримы с характеристическими величинами, определяющими отклик.

Двойной электрический слой как наноразмерная структура [115]. Электрохимическая межфазная граница характеризуется сложным распределением хемосорбированных слоев на поверхности электродов и зависит от электродинамических условий процессов.

Важнейшей характеристикой ДЭС являются физические свойства электродов, особенно работа выхода электронов и потенциал нулевого заряда. ДЭС является многокомпонентной системой, в которой концентрации и состояния частиц отличаются от состояния и концентраций частиц в объеме электролита. Например, адсорбция ионов с переносом заряда, в результате которой литеральные (литеральный – прибрежный, ближайший) кулоновские взаимодействия резко ослабляются и заполнение поверхности адсорбированными атомами может стать многослойным. Образование монослоев адсорбированных атомов, стабилизированных за счет взаимодействия с подложкой, обеспечивает осаждение до достижения равновесного потенциала данной редокс-системы.

Монослои адсорбированных атомов отличаются от металлических фаз скоростями образования и растворения. Свойства слоя приближаются к свойствам фазы лишь начиная с осаждения третьего-четвертого монослоя.

Для многих адсорбатов характерна преимущественная адсорбция на дефектных участках и неоднородностях поверхности (различных кристаллографических гранях, террасах и ступенях). Поэтому вблизи ступеней происходит стабилизация адсорбированных атомов, которая способствует сглаживанию рельефа на ранних стадиях электроосаждения. Введение в растворы электролитов органических ПАВ приводит к практически полному вытеснению растворителя из плотной части ДЭС, формированию на межфазной границе однородной диэлектрической прослойки, что существенно сказывается на механизме электродных реакций.

Электрохимический синтез – получение химических соединений с помощью электролиза – совокупность электрохимических процессов, происходящих на электродах, погруженных в раствор, расплав или твердый электролит при прохождении по нему электрического тока. Многие реакции электролиза многостадийны, связаны с образованием

промежуточных соединений. С помощью электролиза удается осуществлять реакции окисления и восстановления с большим выходом и высокой селективностью, которые в обычных химических процессах трудно достижимы.

В электрохимических способах синтеза наноматериалов главную роль играет природа процессов образования или удаления малых участков твердой фазы на поверхности электродов. Достоинством электрохимических методов синтеза (в отличие от газофазного, плазмохимического, пиролиза или СВС) является контролируемость проведения реакций путем регулирования состава электролита, природы электродов, электродных потенциалов и плотностей тока. Более столетия налажено промышленное производство многочисленных материалов, получаемых электролитическим путем. Проведение процессов в особых режимах (высокие скорости электролиза, использование пульсирующих и асимметричных токовых режимов, ПАВ, коллоидных растворов) позволяет получать нанопорошки, нанопленки, пористые, слоистые и нанокомпозиционные материалы многочисленных составов.

Электрохимические нанотехнологии основаны на различных процессах самоорганизации в электрохимических системах [116].

При **анодном электросинтезе оксида алюминия** получается продукт с упорядоченными цилиндрическими порами диаметром порядка нескольких десятков нанометров с исключительно узким интервалом распределения по размерам (рис. 2.41). Этот нанотрубчатый материал широко используют в комбинированных технологиях как наноразмерную матрицу, а также в катализе. В поры такой матрицы из оксида алюминия можно осаждать металлы или углеродные материалы, а затем удалять оксид алюминия при комнатной температуре растворением в щелочах или в HF.

Электроосаждение металлов в пористые матрицы (темплейный процесс) и соосаждение металла и матрицы (псевдотемплейный процесс) лежат в основе технологий получения металлизированных проводящих полимеров.

Образование упорядоченных зародышей новой фазы используют в нанотехнологиях и в отсутствие матрицы, например, в процессах получения каталитически активных материалов с фиксированным размером частиц, а также комбинированных низкотемпературных технологиях получения полупроводниковых наночастиц.

Распространено **электроосаждение слоистых биметаллических наноструктур,** проводимое в различных ступенчатых режимах из электролитов сложного состава или путем последовательного осаждения из разных растворов. Сплошные чередующиеся слои с толщинами от 2 нм воспроизводимо получают в системах, для которых характерен двумерный рост кристаллов. Послойное осаждение широко используют в технологиях получения магнитных биметаллических материалов. Путем послойного осаждения оксидных полупроводниковых фаз и особых полимерных композиций можно получать в будущем полупроводниковые сверхрешетки.

В простейшем гальваностатическом режиме получаются слоистые композиции катодно осажденных Cu/Cu_2O в присутствии органических комплексообразователей в слабощелочной среде. Чередование слоев наноразмерных толщин осуществляется благодаря самопроизвольному инициированию осцилляций потенциала, обусловленных периодическими изменениями pH и концентрации ионов меди в приэлектродном слое. С помощью зондовых микроскопов разработаны методы локального осаждения полимеров и металлов (рис. 7.3). Электрохимические методы используют для контроля адсорбционных и комбинированных процессов при синтезе наносистем, основанных на самоорганизации в двумерных слоях и самопроизвольном химическом осаждении.

Локальное модифицирование поверхности в режиме сканирования с формированием достаточно стабильных кластеров называют **электрохимической нанолитографией** (глава 11). Она в сочетании с использованием зондовых микроскопов, по всей видимости, в ближайшее время станет вне конкуренции по сравнению с другими методами изготовления изделий для наноэлектроники. Уже испытаны электрохимически полученные остров-

ковые, слоистые и другие наноструктуры в качестве квантовых ям, сверхрешеток, туннельных диодов и т.д.

Еще одно важнейшее направление использования электрохимических явлений связано с регулированием процессов создания нанообъектов. Это реализация квантово–размерных и резонансных эффектов на электрохимически- и адсорбционно–модифицированных остриях зондов сканирующих туннельных микроскопов [115].

Недостаточно раскрытые пока механизмы протекания электродных процессов ограничивают широкое использование электрохимических методов формирования нанообъектов.

8.2.10. Сонохимический синтез

Использование акустических колебаний ультразвуковой частоты в химии и материаловедении широко используется для интенсификации технологических процессов [119–121]. В настоящее время **химические процессы, протекающие под действием акустических колебаний, называют сонохимическими.**

Спектр акустических колебаний находится в интервале от 0 до 10^{11}–10^{13} Гц (инфразвук с частотой менее 30 Гц, слышимый звук – 30 Гц – 20 кГц и ультразвук с частотой более 20 кГц).

Низкочастотные ультразвуковые колебания используют в промышленности, химии (синтез соединений и материалов), материаловедении (ультразвуковая сварка, резка, прессование). Высокочастотные ультразвуковые колебания используют в неразрушающих диагностических методах анализа (ультразвуковая дефекто– и микроскопия, исследование биологических объектов).

Скорость распространения ультразвуковых волн зависит от свойств среды распространения, поэтому любые изменения жидкой фазы (например, в ходе протекания химической реакции) приводят к изменению данного параметра, а, следовательно, к изменению временного интервала между испусканием и приемом отраженного акустического импульса.

Генерация ультразвуковых колебаний основана на преобразовании электромагнитных колебаний в упругие механические при помощи специальных устройств на основе магнитострикционного или пьезоэлектрического эффектов (изменение линейных размеров кристаллов под действием переменного магнитного или электрического полей).

Сущность сонохимического синтеза состоит в воздействии ультразвуковых полей на протекание реакций получения химических соединений. В условиях микроволновой обработки удается добиться высокой скорости и низкой инерционности нагрева при отсутствии контакта между нагревателем и нагреваемым телом, а также проводить избирательный нагрев компонентов реакционных смесей.

При воздействии ультразвуковых колебаний на жидкофазные системы возможно образование **акустических потоков** (в жидкости со скоростями до 100 м·с$^{-1}$), **акустического и радиационного давления** (до ~ 1000 атм.), **сонолюминесценции,** и, особенно, **кавитации** (образование в капельной жидкости полостей, заполненных газом, паром или их смесью). При прохождении ультразвуковых колебаний через жидкость в ней появляются чередующиеся области сжатия и разрежения. В области разрежения возникает отрицательное давление, которое при некоторой критической величине приводит к разрыву сплошности жидкости и образованию кавитационных пузырьков. Один из механизмов инициирования сонохимических реакций (теория горячей точки «hot spot theory») заключается в том, что при ультразвуковой кавитации происходит концентрирование энергии акустического поля в очень малых объемах среды, возникновение исключительно высоких плотностей энергии (преимущественно в тепловой форме, локальный рост температур до ~ 5000 К).

Второй механизм инициирования сонохимических реакций состоит во влиянии электрических явлений, сопровождающих эволюцию кавитационных пузырьков. Под действием акустических потоков нарушается двойной электрический слой на границе раздела фаз жидкости и кавитационного пузырька, образование нескомпенсированного электрического заряда и микронеоднородности поверхности пузырька, что в предельных случаях при-

водит к расщеплению и образованию осколочных пузырьков. Высокая локальная плотность нескомпенсированного электрического заряда может приводить к электрическим побоям, возбуждениею и расщеплениею молекул газов и жидкостей в кавитационном пузырьке. К параметрам кавитации относят **интенсивность** (усредненная по объему мощность сферических ударных волн, возникающих в жидкости при «схлопывании» кавитационных пузырьков), **порог начала кавитации** (минимальная интенсивность ультразвуковых волн, при которой начинается процесс кавитации) и **стационарность** (время жизни кавитационных пузырьков). Нестационарные кавитационные пузырьки образуются при плотности акустической энергии порядка 10 Вт·см$^{-2}$ и существуют в течение одного (или нескольких) акустических циклов и имеют низкое давление пара. Стационарные кавитационные пузырьки имеют относительно длительное время жизни, высокое давление пара в полостях, они образуются при низких интенсивностях ультразвука (1–3 Вт·см$^{-2}$). Параметры кавитации зависят от мощности ультразвука, физических свойств растворителя, наличия в системе растворенных газов и степени чистоты реакционной системы, температуры, внешнего давления и др.

В результате воздействия ультразвуковых полей на жидкофазные системы наблюдается:

– разложение летучих компонентов растворов;

– инициирование и увеличение скорости реакций;

– дезагрегация частиц;

– дегазация растворов;

– формирование устойчивых суспензий и эмульсий.

Прямое сонохимическое восстановление (без дополнительных восстановителей) используют для получения порошков металлов, имеющих положительное значение окислительно–восстановительного потенциала. Например, наноразмерные порошки золота (~ 10 нм) получают путем ультразвуковой обработки растворов тетрахлорауратов с различными добавками:

$$2H[AuCl_4] \rightarrow 2Au + 2HCl + 3Cl_2.$$

$$H_2[PtCl_6] \rightarrow Pt + 2HCl + 2Cl_2.$$

При ультразвуковой обработке растворов соединений металлов (имеющих отрицательный окислительно–восстановительный потенциал) получают нанокристаллические оксиды и гидроксиды, халькогениды d–элементов [119].

В настоящее время нанодисперсные металлы и сплавы получают сонохимическим методом в неводных средах из предшественников карбонильных и карбонилнитрозильных комплексов переходных металлов [119]. Например, получение кластеров железа и хрома заданных размеров из пентакарбонила и гексакарбонила, карбонилнитрозила:

$$Fe(CO)_5 \rightarrow Fe + 5CO,$$

$$Cr(CO)_6 \rightarrow Cr + 6CO,$$

$$Fe_x(CO)_y(NO)_z = xFe + yCO + zNO.$$

В качестве стабилизаторов образующихся наноструктур используют соединения, содержащие фенилфосфиновые группы, образующие устойчивые оболочки на поверхности металлов.

Показана высокая эффективность сонохимических процессов при **гидротермальном синтезе** наноразмерных материалов.

Твердофазные сонохимические процессы также позволяют получать новые материалы. Воздействие ультразвуковых колебаний на твердофазные реакции связывают со следующими процессами.

1. При достижении определенного порогового значения амплитуды ультразвука возможно движение дислокаций и их перераспределение в объеме кристалла. Скорость поступательного движения дислокаций изменяется в интервале 0.2–2.4 мкм·мин$^{-1}$.

2. Акустическое воздействие вызывает размножение и увеличение концентрации дислокаций ~ в 10^3 раз (до 10^8–10^{10} $см^{-2}$), неоднородное их распределение в объеме кристаллов, поэтому зачастую снижается температура процессов.

3. Коэффициенты диффузии в твердой фазе увеличиваются ~ в 10 раз, поэтому возрастают и скорости твердофазных превращений.

4. Образование точечных дефектов может происходить на ступеньках дислокаций или по механизму аннигиляции дислокаций противоположного знака. Формирование контактов между частицами происходит за счет их взаимных смещений.

Ультразвуковая обработка способствует увеличению уплотняемости нанокомпозитов при компактифицировании (консолидации) (гл.7).

8.2.11. Радиохимический синтез

Весьма перспективный способ препаративного получения наночастиц **радиолиз – воздействие на вещество или химическую реакцию γ-излучения или потока электронов.** Управление процессами восстановления металлов достигается возможностью регулирования интенсивности излучения, его дозы и времени облучения. В некоторых случаях отпадает необходимость использования восстанавливающих агентов и стабилизаторов. Так методом импульсного радиолиза электронами с энергией 7 МэВ восстанавливали $AgClO_4$ в водном растворе этиленгликоля. Размеры наночастиц серебра в зависимости от концентрации этиленгликоля получаются 17 – 70 нм [11]. Этиленгликоль стабилизирует наночастицы и с увеличением его концентрации размеры наночастиц уменьшаются.

Воздействие γ-излучения на растворы солей серебра со стабилизаторами (например, хитозана в водном уксуснокислом растворе) позволяет получать наночастицы со средним диаметром 4–5 нм [11].

8.2.12. Ионный обмен

Ионный обмен используют для внедрения металлических частиц в структуру твердого тела, например, в стекло. На рис. 8.18 показана схема экспериментальной установки для введения в стекло ионов серебра.

Одновалентные приповерхностные атомы, например, натрия, присутствующие в приповерхностном слое во всех стеклах, замещаются ионами серебра. Для этого стеклянная основа помещается в расплав соли, находящийся между электродами, к которым приложено напряжение.

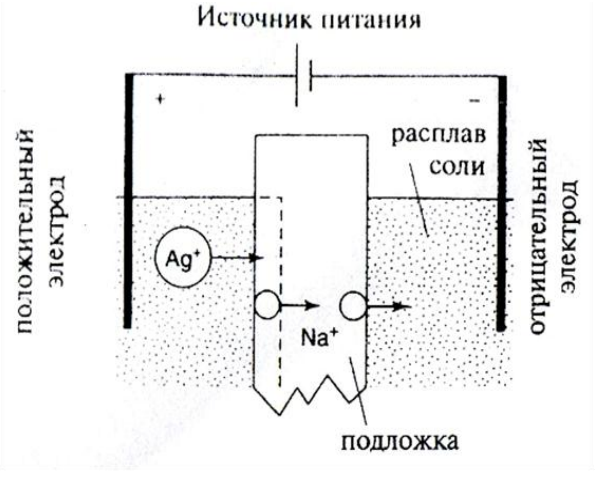


Рис. 8.20. Ионообменная установка, использующая электрическое поле для допирования стеклянной подложки ионами металла, например Ag^+ [10]

Ионы натрия в стекле диффундируют к отрицательному электроду, а серебро диффундирует из серебросодержащего электролита на поверхность стекла.

8.2.13. Реакции интеркаляции

Одним из методов получения наноструктурированных материалов является **интеркаляция – твердофазные реакции обратимого внедрения атомов или молекул в слоистые или полостные структуры** [78, 122,123]. Такие реакции считают топотактическими, так как сохраняется прежний состав и строение исходного материала, а внедряемые атомы, молекулы или ионы распределяются между элементами структуры. Реакции интеркаляции графита щелочными металлами протекают самопроизвольно без внешнего воздействия только путем выдержки несколько десятков часов в растворе n–бутиллития (или другого щелочного металла) при комнатной температуре. При этом образуются наноступенчатые структуры с чередованием слоев металла и графита (рис. 8.21), увеличивается размер кристаллической решетки вдоль оси ***c*** для лития на 0.038 нм, а для цезия на 0.26 нм. Внедряться в структуру графита могут не только атомы металлов, но и очень многие молекулы. Механизм интеркаляции, взаимного превращения ступеней, закономерности расслоения до сих пор остается не объясненным.

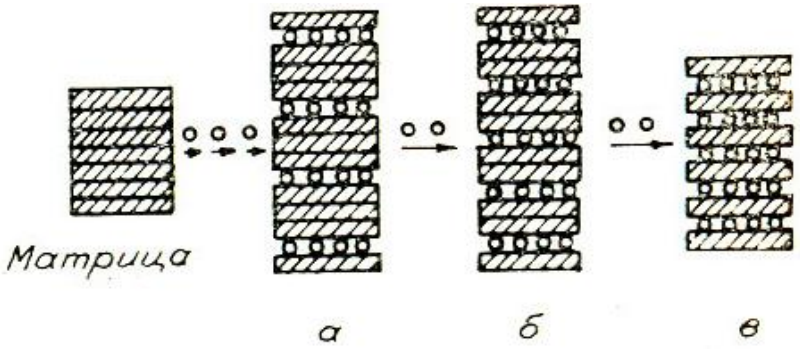


Рис. 8.21. Схематическое изображение ступенчатого образования интеркалатов графита [78]

Изучение интеркаляции хлоридов железа различной валентности в структуру графита показало сосуществующие ступени на наноуровне (рис. 8.22).

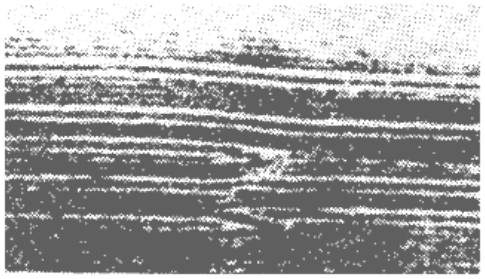


Рис. 8.22. Электронно-микроскопическое изображение интеркалата графит – $FeCl_3$, показывающее взаимное проникновение областей с различными ступенями [78]

К интеркалации склонны слоистые глинистые минералы (каолин, гидрокальцит, монтмориллонит, серпентины и т. д.), фосфаты, фосфонаты, дихалькогениды переходных металлов. Ионные или молекулярные частицы гостя могут встраиваться между соседними слоями хозяина, вызывая их расширение, набухание и диспергирование до нанодиапазона.

Интеркалация органических соединений происходит по прямой реакции материала–хозяина непосредственно с чистой органической жидкостью или в растворителе, таком как бензол или толуол.

Примером интеркалации является включение n-алкиламинов $C_nH_{2n+2}NH_2$ в структуру сверхпроводника 2H–TaS_2 как хозяина (рис. 8.23) [78]. При малой длине цепи углеводородного радикала ($n = 1 \div 4$) молекулы алкиламина располагаются параллельно слоям халькогенида; а при $n = 4 \div 9$ они как бы поднимаются, располагаясь под углом 56° к плоскости слоёв TaS_2.

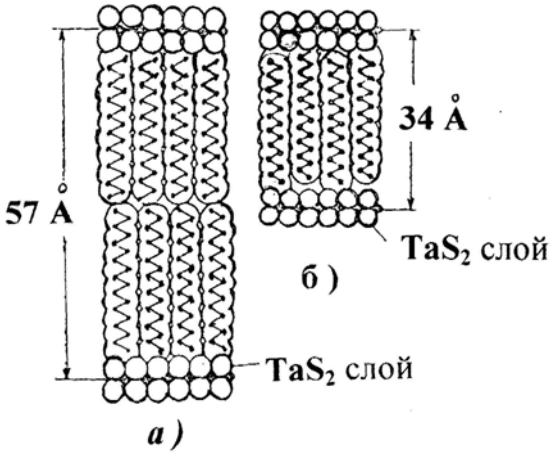


Рис. 8.23 Структуры интеркалатов TaS_2 с n–алкиламином: а – двухслойная; б – монослойная [78]

При n > 9 цепи молекул располагаются перпендикулярно слоям TaS_2 и при больших концентрациях алкиламинов ($C_nH_{2n+1}NH_2$) даже выстраиваются в два слоя. При этом закономерно увеличивается параметр кристаллической решетки в направлении оси *C*.

Явление интеркалации положено в основу метода получения наночастиц – **монослоевого диспергирования** [123].Сущность метода заключается в последовательном проведении нескольких процессов (рис. 8.24).

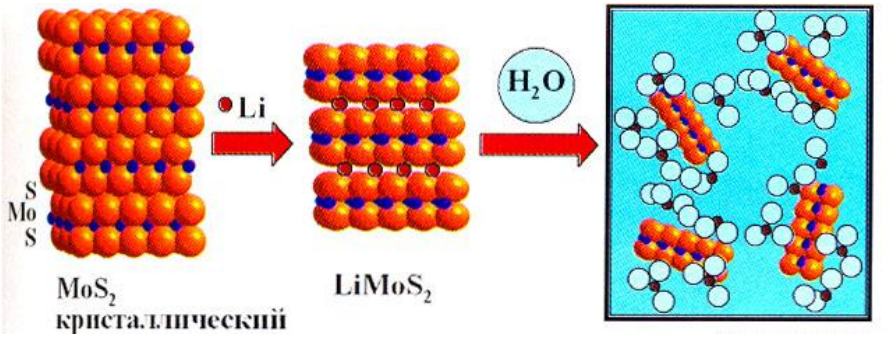


Рис. 8.24. Схема получения нанодисперсного дисульфида молибдена методом монослоевого диспергирования [123]

1. **Интеркалация** щелочного металла, например, лития в слоистые структуры, например, MoS_2, происходит с образованием также слоистых соответствующих соединений. Так, раствор соединения n–бутиллитий в гексане самопроизвольно при 20°C в течение недели диффундирует в слоистые структуры, например, в дисульфид молибдена с образованием тиомолибдата лития $LiMoS_2$.

2. **Гидролиз** слоистых солей лития (с дополнительной ультразвуковой обработкой) приводит к образованию *монослоевой дисперсии*, содержащей отрицательно заряженные слои $(MoS_2)^{x-}$, гидроксид ионы и катионы лития:

$$LiMoS_2 + H_2O \rightarrow [Li^+ + (MoS_2)^{x-} + (1–x)OH^-]_{ад} + (1–x)/2H_2.$$

3. **Отмывка** (от примесей ионов лития) и последующее агрегирование (осаждение) нанодисперсного слоистого дисульфида молибдена в растворе ацетонитрила.

Получить интеркалированные наноструктуры можно электрохимическим внедрением щелочных металлов в структуры оксидов d–элементов, как это происходит в катодных материалах литиевых источниках тока с неводными электролитами [117–118].

8.2.14. Синтез кластеров в нанопористых материалах

Кластеры могут образовываться в порах, на поверхности адсорбентов и пористых систем, например, оксидов кремния и алюминия, в порах полимеров и ионообменных смол (рис. 2.40–2.43), в порах ксерогелей, в пористых углях [124, 125, 129–135, 138]

Синтез кластеров в нанопористых материалах (рис.8.25–8.28) может быть осуществлен в два этапа: 1) введением (импрегнированием) газообразных или жидких прекурсоров в поры матрицы и 2) одним из вариантов химических превращений внутри пор. Это может быть введение паров металлов в поры, термическое превращение летучих металлосодержащих предшественников (например, карбонилов $Me_x(CO)_y$, карбонилнитрозилов $Me_x(CO)_y(NO)_z$, карбонатов, формиатов, ацетатов, π–аллильных комплексов, координационных и металлорганических соединений [38, 91, 131]), химическое осаждение малорастворимых веществ, окислительно–восстановительные превращения и другие методы, описанные в предыдущих главах. Кластеры могут получаться за счет твердофазных химических реакций в порах. В любом случае мезо– и нанопористые **матрицы выступают в роли нанореакторов, а также стабилизаторов** состава и структуры кластеров, металлов, оксидов и других соединений [25, 81,130].

Характер взаимодействий предшественников с поверхностями порового пространства, состав и структура металлических кластеров зависит от природы и степени структурного совершенства матрицы. При синтезе в матрицах возможно изменение порового пространства. Рассмотрим наиболее распространенные из них.

Самым распространенным нанопористым материалом является **активированный уголь,** используемый в древности для очистки и осветления воды и вина, и в современных технологиях для поглощения газов, в качестве гемосорбентов крови, молекулярных сит, сорбентов, мембран и фильтровальной соломки. Активированный уголь пронизан огромным количеством пор молекулярных размеров (0.5 – 2 нм) и имеет большую внутреннюю удельную поверхность (до 1000 $м^2/г$). Повышенный адсорбционный потенциал нанопор углерода обеспечивает высокую адсорбционную активность по отношению ко многим веществам, однако это приводит к сильному удержанию поглощенных веществ и затрудняет процессы регенерации адсорбента [133–134].

Нанопористую структуру образует пеноуглерод (рис. 8.25) [134], волокнистый и нанотрубчатый углерод [129]. При получении однослойных нанотрубок образуются «связки», представляющие собой плотноупакованные треугольные решетки из параллельно уложенных цилиндров, расстояние между которыми составляет 0.34 нм, что почти точно соответствует расстоянию между соседними слоями в графите. Такая треугольная упаковка нанотрубок содержит множество нанопустот [129].

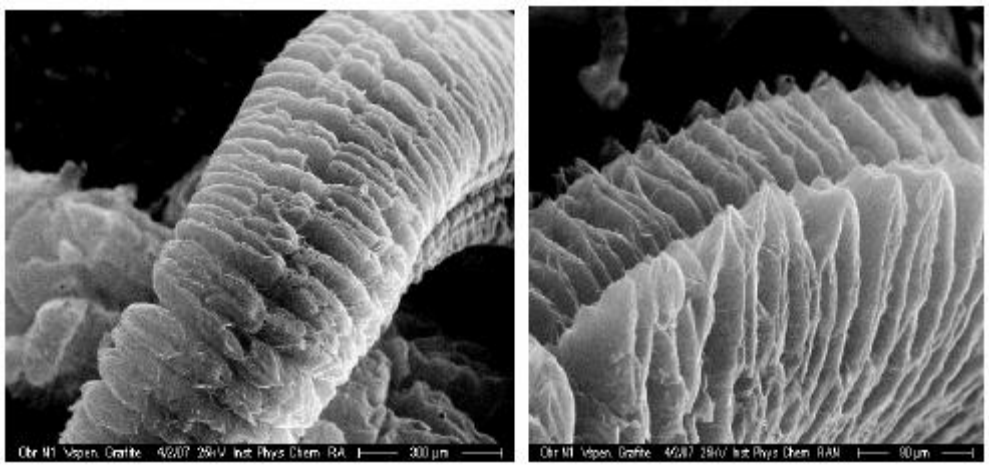


Рис. 8.25. Микроструктура пенографита [134]

Нанесение солей металлов, например, оксалата железа $Fe_2(C_2O_4)_3{\cdot}5\ H_2O$ на активированный уголь, с последующим прокаливанием и восстановлением в атмосфере водорода приводит к формированию смешанной гетерогенной системы кластеров Fe_3O_4, γ–Fe_2O_3 и металлического железа на угольной подложке. Оксидные кластеры имеют размеры 7–12 нм, кластеры железа (α–Fe) – от 3 до 7 нм в зависимости от времени восстановления водородом. Такая наносистема обладает самоформирующимся свойством: на стадии восста-

новления водородом происходит гидрогенизация углерода, что сопровождается увеличением размера пор. Состав и размеры кластеров, полученные в этой реакции, в значительной мере определяются особенностями поверхности угля [125].

Другими известными нанопористыми материалами и адсорбентами являются **цеолиты** (рис. 5.7, 8.26, 8.27) [126–128]. Это **алюмосиликаты** состава $M_{2/n}O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}xSiO_2{\cdot}yH_2O$, где M– щелочной или щелочно-земельный металл, n– степень его окисления. Цеолиты являются кристаллическими **пористыми наноструктурами** с дальним кристаллографическим порядком. Поры (размер которых в обычных цеолитах колеблется от 0.4 до 1.5 нм) образуют трехмерную сетчатую, состоящую из пересекающихся прямых и зигзагообразных каналов, или простую двумерную структуры.

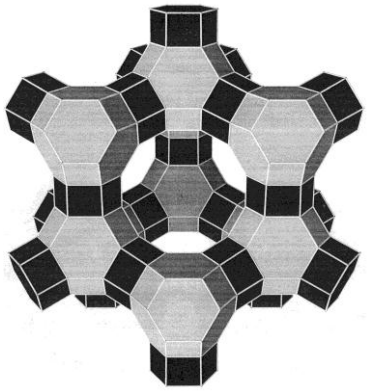


Рис. 8.26. Полиэдрическая модель структуры цеолита

Природный цеолит–Y (минерал фожазит) $(Na_2Ca)(Al_2Si_4)O_{12}Cl$ имеет кубическую структуру с параметрами элементарной ячейки 2.427 нм. Его пористая структура содержит регулярную сеть тетраэдров силикатных (SiO_4) и алюминатных (AlO_4) групп, образующих кубооктаэдрические поры диаметром 0.5 нм. Эти поры называют содалитовыми ячейками, так как они похожи на поры в минерале содалите $Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$. Эти поры достаточно велики, чтобы в них помещались небольшие кластеры, которые удерживаются в порах слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Поры заполняются введением добавляемого вещества в расплавленном состоянии или из растворов химическими методами. Диаметр входа в содалитовую ячейку цеолита–Y составляет 0.25 нм.

Размер входных окон (каналов между адсорбционными полостями) зависит от числа атомов кислорода в циклических структурах, образующих цеолит (табл. 8.4). Размеры входных окон в каналах определяют пропускание или блокирование молекул или наночастиц при их прохождении через цеолитные материалы.

Таблица 8.4

Размеры «окон» цеолитов в зависимости от числа атомов кислорода в циклических структурах

Число атомов кислорода в циклической структуре цеолита	Диаметр окна, нм
4	0.12
5	0.20
6	0.28
8	0.45
10	0.63
12	0.80

Например, нормальный гексан (с молекулярно-кинетическим диаметром около 0.51 нм) легко проходит через каналы с кислородным числом 10 и более, в то время как циклогексан (молекулярно-кинетический диаметр 0.69 нм) преодолевает их с большим трудом. Следовательно, при прочих равных условиях, цеолитное окно с кислородным числом 10 можно использовать для разделения нормального гексана и циклогексана. Именно это

свойство в сочетании с возможностью химической модификации цеолитных материалов делает их исключительно ценными высокоизбирательными катализаторами, селективными сорбентами и мембранами [40].Синтезированы цеолитовые структуры с заданными гексагональными однородными цилиндрическими порами диаметром 2–10 нм, а из них изготовлены сложные структуры типа «трубка в трубке» для мезопористых молекулярных сит. Подобные материалы позволят разработать новые катализаторы, новые способы разделения веществ и сорбционных процессов. Использование цеолитов в качестве химических реакторов позволяет получить маломерные структурированные тела (рис. 8.27).

Цеолит–X является синтетическим аналогом минерала фожазита, каркас которого можно представить как систему кубооктаэдров (их называют также содалитовыми ячейками или β–полостями), соединенных 6-гранными призмами. При этом образуются большие полости диаметром ~ 1.2 нм, каждая из которых соединяется с 4 соседними через 12-членные окна с эффективным диаметром ~ 0.8 нм. Свободный объем кубооктаэдров составляет ~ 0.2 нм^3, а большой полости ~ 0.8 нм^3. На элементарную ячейку приходится 16 гексагональных призм, 8 кубооктаэдров и 8 больших полостей. Многочисленные структурные исследования цеолитов выявили в них места локализации катионов и молекул воды: в центре гексагональной призмы в содалитовой полости около 6-членных окон, смежных с призмой и большой полостью, в большой полости около 6-членного окна снаружи кубооктаэдра и напротив 4–членных колец. Принятые стандартные обозначения этих позиций соответственно I, I′, II′, II и III.

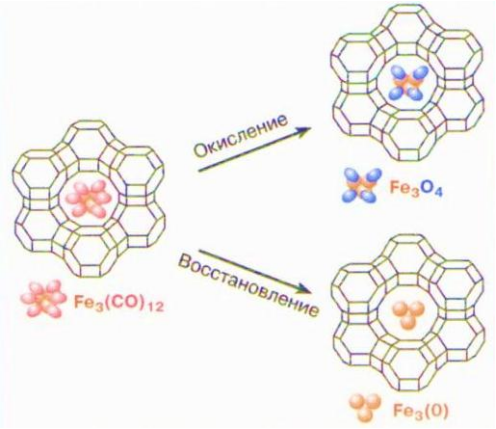


Рис. 8.27. Схема образования внутри полости цеолита наночастиц.
Молекула прекурсора карбонила железа проникает в полость через «окно» диаметром около 0.8 нм (свободная полость диаметром 1.2 нм) и при нагревании разлагается оксида железа или металлического железа [38]

Цеолит–X среди других цеолитов обладает наименьшим сопротивлением диффузии посторонних частиц. В структуре цеолита удалось получить кластеры $[Cd_{20}S_{13}]^{14+}$, $(Na_2S)_4$, S_6, S_8, $(NaSe)_4$ [70].

В структурах силикалита ZSM-11, (который является более термоустойчивым и химически инертным по сравнению с NaX-цеолитом), имеется развитая система каналов, свободных от воды и от катионов. Синтез кластеров металлов в структуре силикалита проводят путем выдержки соединений металлов в стеклянной ампуле с отожженным и вакуумированным силикалитом в течение суток [68–70].

Опаловые матрицы ($SiO_2 \cdot nH_2O$) имеют высокую пористость; упорядоченное расположение межсферических пустот позволяет варьировать величину оптического контраста путем полного или частичного заполнения пустот материалами с высоким показателем преломления, например TiO_2 [132].

Пористый кремний (рис. 8.28) образуется при электрохимическом травлении кремниевой пластины [10]. Он состоит из изогнутых кремниевых нитей нанометровых размеров. Меняя условия обработки, получают нанометровые контролируемые размеры пор. Кремний – самая распространенная основа транзисторов, являющихся переключателями в ком-

пьютерах. Травление кремния производят в специальных контейнерах, стенки которого сделаны из полиэтилена или тефлона, инертные по отношению к травителю – плавиковой кислоте HF. Кроме того, кремниевую пластину положительно поляризуют. На пористые характеристики кремния определяющее влияние оказывают концентрация плавиковой кислоты, сила поляризующего тока и введение поверхностно-активных веществ. При такой обработке кремния возможно его допирование атомами фосфора или алюминия, превращая тем самым в полупроводник электронного или дырочного типа.

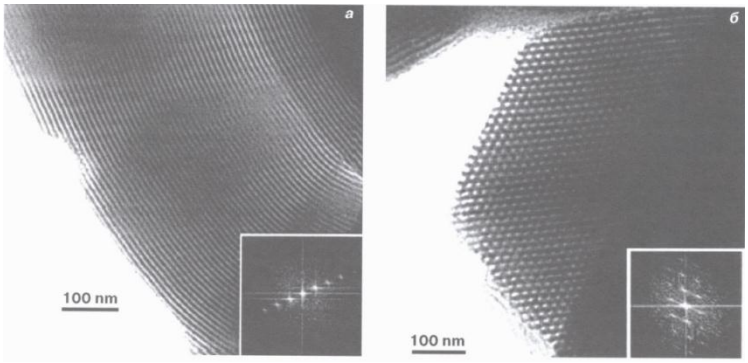


Рис. 8.28. Микрофотография гексагональной фазы мезопористого кремния:
а – перпендикулярно каналам пор; б – вдоль пор [67]

Пористый оксид алюминия можно сформировать путем анодного окисления алюминиевой фольги высокой чистоты [53, 115]. В зависимости от приложенного напряжения (от 30 до 150 В) формируются цилиндрические нанопоры контролируемых размеров диаметром от 15 до 100 нм, а глубиной 10–30 раз больше. Для получения заданных воспроизводимых структур процесс анодного окисления поверхности алюминиевой фольги чередуют с процессом травления в различных растворах и завершают открытием пор с помощью ионной обработки или химическими методами.

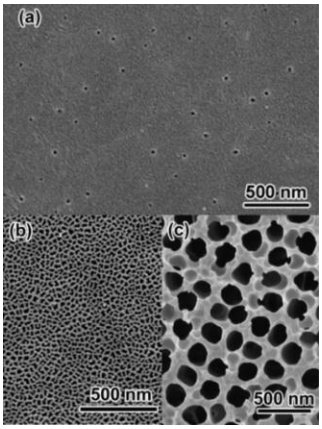


Рис. 8.29. Нанопористые мембраны в проекционном электронном микроскопе.
Трековая поликарбонатная мембрана (ПКТ) с порами диаметром 10 нм (а).
Мембрана из оксида алюминия с диаметром входа пор – 20 нм (б), выхода – 200 нм (с) [128]

Полученные таким способом мембраны из $A1_2O_3$ служат темплатами для образования нанопроволок (рис. 2.41).

Пористый диоксид титана TiO_2 с размерами пор 2–4 нм получают золь – гель методом с добавлением в маточные растворы некоторых органических фосфатов.

Нанопористый полимерный материал – сверхсшитый полистирол получают путем сшивания растворенных или сильно набухших цепей полистирола большим числом мостиков–распорок. В качестве сшивающих агентов обычно используют бис-хлорметильные производные ароматических углеводородов. При этом получаются равномерно сшитые однофазные сетки. Реакция сшивания начинается одновременно за считанные секунды во

многих точках контакта между полистирольными цепями. Жесткие мостики фиксируют цепи в пространстве и лишают их возможности сблизиться, поэтому наблюдается равномерное распределение межцепных полостей (пор) по размерам. В растворах интенсивное сшивание полистирольных цепей приводит к получению однофазного набухшего геля. Высушивание геля или изменение растворителя сопровождается возрастанием напряжения в нанопористой структуре [138].

В качестве **органических полимерных матриц** широко используют ионообменные смолы или растворимые полимеры: поливинилпирролидон, дивинилбензол и др.

Так, полисорбы стирола и дивинлбензола с удельной поверхностью до сотен $м^2/г$ и размерами пор от 7 до 50–100 нм пропитывали растворами хлорного железа с различной концентрацией и продували воздухом с примесью аммиака (0,08–0,008%). В порах проходила необратимая реакция

$$FeCl_3 \cdot 6\ H_2O + NH_3 \rightarrow Fe(OH)_3 + NH_4Cl + NH_4OH$$

и образовывались отдельные молекулы гидроксида железа. Это изменяло pH среды и вызывало рост нерастворимых кластеров гидроксида железа в порах.

При этом размеры кластеров определяются размерами порового пространства; в крупных порах отмечено образование нескольких кластеров. Увеличение концентрации хлорида железа приводит к уменьшению кластеров в таком же поровом пространстве, что объясняется образованием нескольких кластеров в одной поре. Наблюдается взаимодействие кластеров даже в условиях изоляции в поровом пространстве [139].

8.2.15. Синтез в сверхкритических средах

Синтез наночастиц в сверхкритических средах занимает особое место в создании новых материалов [63, 64, 140]. Поясним сначала, что такое сверхкритическое состояние.

Экспериментально было установлено, что в некоторых случаях область сосуществования двух фаз ограничена таким состоянием системы, при котором полностью исчезает различие между двумя сосуществующими фазами. С этим явлением можно ознакомиться на примере смесей фенола и воды. На рис. 8.30 графически изображена зависимость температуры сосуществования двух жидких фаз от состава при постоянном давлении.

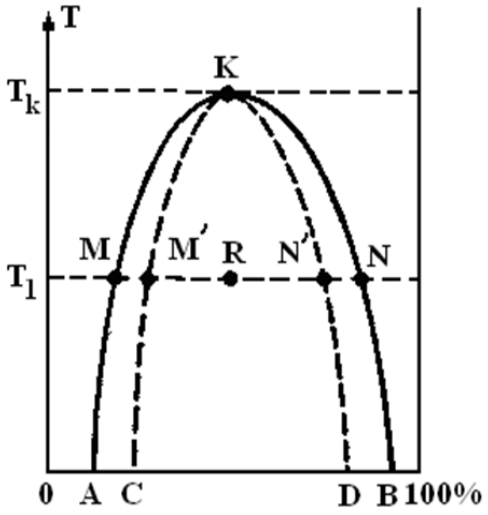


Рис. 8.30. Зависимость температуры сосуществованиядвух жидких фаз от состава при постоянном давлении

Кривые *AK* и *BK* изображают зависимость температуры отсостава двух сосуществующих фаз (раствора фенола в воде и раствора воды в феноле). Область, ограниченная кривой сосуществования *AKB,* отвечает гетерогенным смесям. Так, если взять смесь состава, изображаемого точкой *R*, то она распадется на две сосуществующие при температуре T_1 жидкие фазы, состояния которых изображаются точками *M* и *N*. Вне области диаграммы, ограниченной кривой *AKB,* расположены гомогенные смеси фенол–вода. Гомогенная и гетерогенная области разграничены кривой сосуществования двух жидких фаз *AKB*.

Этот конкретный пример показывает, что границей устойчивости относительно образования новых фаз макроскопических размеров является кривая сосуществования фаз. Вне области, ограниченной кривой *AKB*, растворы устойчивы относительно образования новой фазы макроскопических размеров.

Кривые *AK* и *BK* при повышении температуры сближаются и в точке *K* переходят одна в другую. Сближение кривых *AK* и *BK* при повышении температуры указывает на то, что различие между фазами уменьшается. В точке *K* две сосуществующие фазы становятся совершенно тождественными. Точка *K,* изображающая состояния двух тождественных фаз, называется **критической точкой.**

Исчезновение различия между двумя сосуществующими фазами можно наблюдать и в более сложных системах. Здесь рассмотрен пример, когда критической точке отвечает максимальная температура сосуществования фаз. Однако возможны случаи, когда имеется нижняя критическая точка, а также случаи, когда имеются и верхняя, и нижняя критические точки.

Состояние системы, при котором исчезает различие между фазами, называется критическим. Критическое состояние является конечным состоянием двухфазного равновесия, при котором фазы становятся тождественными. Фаза, в которой исчезает различие между сосуществующими фазами, называется критической.

Сосуществующие фазы обладают некоторыми общими термодинамическими свойствами (одинаковыми температурой, давлением, химическими потенциалами компонентов), но различаются в отношении других термодинамических свойств (молярных энергии, энтропии, объема, концентраций компонентов и т. д.). **В критическом состоянии полностью исчезает различие в отношении всех термодинамических свойств.**

Общая термодинамическая теория критического состояния была разработана Гиббсом. В таблице 8.5 приведены критические параметры некоторых веществ.

Из школьного курса физики известны три агрегатных состояния вещества – жидкое, твердое и газообразное. Оказывается, это не совсем так. Если газ сильно сжать, а потом нагреть, то его плотность скачком увеличится в десятки раз и окажется близкой к плотности жидкости; вязкость останется почти как у газа, а самый главный параметр, который интересует химиков, – коэффициент диффузии – примет промежуточное для этих состояний вещества значение. Называть такое состояние «сверхкритической жидкостью» не очень удобно, все-таки это нечто среднее между жидкостью и газом. Поэтому прижился термин «сверхкритический флюид» от английского fluid, что означает «способный течь».

Таблица 8.5

Параметры критической точки

Вещество	Критическая температура, ^{o}C	Критическое давление, атм
Диоксид углерода	31.1	72.8
Этан	32.3	48.2
Этилен	9.3	49.7
Ксенон	16.6	57.5
Пропан	96.7	41.9
Циклогексан	280.3	40.2
Изопропанол	235.2	47.0
Бензол	289.0	48.3
Толуол	318.6	40.6
Аммиак	132.5	111.3
Вода	374.2	217.6

В сверхкритическое состояние можно также перевести жидкость, если она не разложится при температуре, меньшей критической. На фазовой диаграмме область сверхкритического состояния показана условно прямоугольником (рис. 8.31).

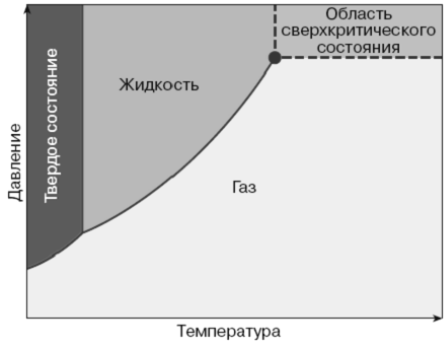


Рис. 8.31. Качественная фазовая диаграмма, содержащая критическую точку

Помимо столь резкого изменения основных параметров, при переходе от газа к сверхкритическому флюиду проявляется и еще одна особенность, свойственная фазовым переходам, – возникают мощные флуктуации плотности, похожие на те, что наблюдают в закипающей воде. Это сказывается на спектре пропускания света – в момент перехода кювета с флюидом становится непрозрачной. Если дальше нагревать флюид или увеличивать давление, то флуктуации будут уменьшаться, однако совсем не исчезнут. При этом свободные молекулы и многочисленные слабо связанные кластеры молекул находятся на расстояниях значительно больших, чем в классической жидкости, но намного меньше, чем в обычных газах. В сверхкритическом состоянии молекулы и кластеры соединения располагаются хаотическим образом, а скорости движения их очень велики. Поэтому для сверхкритического состояния характерна исключительно низкая вязкость и одновременно высокая диффузионная способность.

Для диоксида углерода критические параметры легко достижимы ($T_к$ = 31.1^{o}C и $P_к$ = 72.8 атм), при этом его вязкость в сверхкритическом состояния в ~ 100 раз меньше, чем у жидкостей, а коэффициент диффузии ~ 100 раз больше, чем у жидкостей. Сверхкритический диоксид углерода дешев, доступен, не горюч, не взрывоопасен, по завершении синтеза самопроизвольно и полностью испаряется из реакционной системы, что особенно важно для медицинских приложений. Поэтому сверхкритический диоксид углерода широко применяется для экстракции и синтеза особенных полимеров. В химическом отношении CO_2 довольно инертен, не окисляется, поэтому используется как растворитель в различных химических процессах, в том числе полимеризации и поликонденсации. Сверхкритический диоксид углерода в качестве растворителя не участвует в радикальной полимеризации, позволяет управлять его растворяющей способностью регулированием температуры и давления. По окончании синтеза жидкий и сверхкритический диоксид углерода могут применяться в проточном режиме для удаления из полученных полимеров примесей (остатков мономеров, олигомеров, катализаторов) [140].

Сверхкритический диоксид углерода благодаря прекрасным транспортным свойствам является перспективной средой для импрегнирования (введения в структуру пористых материалов). Для него характерна абсолютная проницаемость (абсолютная смачивающая способность) в любые открытые поры.

Поэтому сверхкритический диоксид углерода используют для формирования в полимерных матрицах наноразмерных частиц металлов и придания полимерным материалам новых функциональных свойств. Так, например, предварительно приготовленную нанопористую пленку поливинилпирролидона помещали в верхнюю часть реактора, а в нижнюю часть – импрегнируемый комплекс (1,5-циклооктадиен)-1,1,1,5,5,5,-гексафторацетилацетонат серебра – $C_{13}H_{13}AgF_6O_2$ и мешалку [140]. Реактор герметизировали, вдували CO_2, нагревали до 100^{o}C, устанавливали давление 9 МПа и выдерживали 5 часов. Затем проводили восстановление серебра в том же реакторе в токе водорода под давлением 20 МПа в течение 4 часов. Диаметр частиц серебра составлял ~ 1 – 5 нм. [140].

8.2.16. Получение наночастиц при крейзинге полимеров

Крейзинг –вид самодиспергирования полимерного материала при совместном действии механического напряжения и активной жидкой среды, а также метод нанодиспергирования низкомолекулярных веществ в полимере [141–143]. В процессе крейзинга активная жидкая среда проникает в объем полимера, образуя нанопоры специфической структуры – фибриллы. Если в жидкой среде растворено какое-либо вещество, то оно будет диспергировано по объему матрицы и после удаления жидкой среды останется зафиксированным в ней. Крейзинг – своеобразное проявление эффекта Ребиндера [161] в полимерах. При одноосном растяжении полимера в адсорбционно–активной жидкости происходит диспергирование твердого полимера на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы), разделенных микропустотами примерно такого же размера (рис. 8.32).

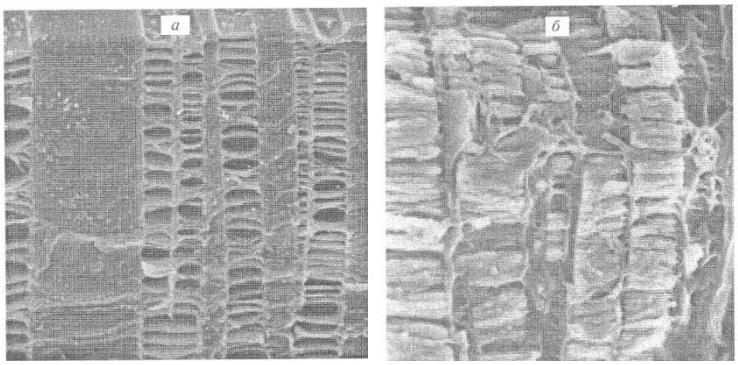


Рис. 8.32. Электронная сканирующая микрофотография крейзованного образца полиэтилентерефталата (а) и того же образца после введения в него меди методом электрохимического осаждения (б) [142]

Размеры фибрилл и микропустот составляют ~ 1–100 нм. Создание фибриллярно-пористой структуры возможно только при условии заполнения образующихся пор окружающей жидкостью, в которой ведут деформацию полимера.

Крейзинг полимера позволяет не только придать ему нанопористую структуру, но одновременно дает возможность заполнять эту структуру низкомолекулярным компонентом.

Процесс получения нанокомпозита крейзингом можно разделить на следующие стадии:

– подготовка нанопористой полимерной матрицы;

– заполнение этой матрицы вторым компонентом;

– стабилизация получаемого нанокомпозита.

На первых этапах растяжения полимера до предела текучести на поверхности полимера зарождается определенное количестве крейзов (особые зоны пластически деформированного пористого фибриллизованного материала). Зародившиеся крейзы при дальнейшем растяжении растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера, сохраняя практически постоянную и очень небольшую ширину (стадия роста крейзов). Этот процесс продолжается до тех пор, пока растущие крейзы не заполнят поперечное сечение образца.

После этого начинается следующая стадия крейзинга полимера в жидкой среде – уширение крейзов, когда проросшие через всё сечение полимера крейзы увеличивают свои размеры в направлении оси растяжения полимера. Это стадия основного превращения полимера в ориентированное нанопористое состояние.

При крейзинге полимера в адсорбционно–активной среде существует еще одна стадия. Когда значительная часть полимера переходит в ориентированное фибриллизованное состояние, начинается коллапс пористой структуры – заметное уменьшение поперечного сечения деформируемого образца, сопровождающееся уменьшением его пористости, среднего размера пор и удельной поверхности.

При крейзинге полимер приобретает не только пористую асимметричную структуру, но и высокоразвитую межфазную поверхность, поскольку элементы структуры крейзов (фибриллы) имеют диаметр единицы – десятки нанометров.

В структуре растущего крейза происходит заполнение возникающих нанопустот окружающей жидкой средой. При этом возможно внедрить вместе со средой любое низкомолекулярное вещество, растворимое в адсорбционно–активной среде, получая таким образом нанокомпозиционный материал (прямой метод получения нанокомпозитов).

Разработаны методы получения нанокомпозитов путем химической реакции соответствующих прекурсоров непосредственно в полимерной матрице. Микропоры в структуре крейзов используют в качестве «микрореакторов» для синтеза и стабилизации нанофаз заданной дисперсности и морфологии.

Возможно создание нанокомпозитов методом встречной диффузии на основе полимеров (полипропилен, полиэтилен высокой плотности) и металлов или оксидов.

Используя процесс крейзинга полиэтилена (или полипропилена) высокой плотности в растворе молекулярного силикагеля в тетрагидрофуране, получают полимер-кремнеземные нанокомпозиты [142]. Частицы кремнезема SiO_2 в полимерной матрице имеют размеры 5 – 15 нм.

Эффективен электрохимический метод внедрения металлов в крейзуемую систему. Крейзованную полимерную пленку помещают на графитовый катод в особой электрохимической ячейке, заполненной раствором соли металла. С помощью второго электрода создают разность напряжений и проводят электролиз. Так как катод покрыт тонкой полимерной пленкой, металл осаждается в объеме пор полимерной матрицы. Таким способом получены различные металлические нанокомпозиты (медь, никель, железо, кобальт, серебро и др.) в крейзованных полимерных матрицах (поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, полипропилен и др.) [142].

8.2.17. Гидротермальный синтез

Для синтеза цеолитов и нанокомпозитов на их основе широко используется **гидротермальный синтез – получение веществ в условиях, моделирующих процессы образования минералов в недрах земли** (при высокой температуре и высоком давлении) [65, 66, 78, 168]. Гидротермальный синтез основан на способности воды и водных растворов растворять при высокой температуре (до 500^{o}C) и давлении (10 – 300 МПа) вещества, практически нерастворимые в обычных условиях, – некоторые оксиды, силикаты, сульфиды и др. – при последовательном создании условий, в которых происходит пересыщение раствора и выделение твердой фазы. При гидротермальном синтезе растворение реагентов может происходить в одной емкости или, когда не удается создать условия конгруэнтного растворения, в различной последовательности смешиванием образовавшихся растворов. При этом часто удается добиться 100%-ного превращения исходных компонентов в конечные продукты. Реакции проводят в открытой или закрытой системе.

В открытой системе твердое вещество находится в прямом контакте с реагирующими газами (F_2, O_2, N_2), которые служат усилителями давления.

Гидротермальным синтезом получают цеолиты в присутствии щелочи. Для этого щелочь, соединения кремния и алюминия смешивают в соответствующих соотношениях и нагревают (часто ниже 370 К). Вся реакционная система представляет собой водный гель, состоящий из гидроксида щелочного или щелочноземельного металла, органических четвертичных оснований, свежеосажденного гидроксида алюминия и золя диоксида кремния. В щелочной среде алюминий находится в виде анионов $[Al(OH)_4]^-$; ионы OH^- действуют как катализатор процесса минерализации, тогда как катионы, присутствующие в реакционной смеси, определяют разновидность образуемого цеолита. Некоторые цеолиты, кроме воды, капсулируют также некоторые неорганические соли. Этот метод перспективен для синтеза богатых кремнием цеолитов. Силикат с тетраэдрическим каркасом, включающий трехмерную сетку каналов (шириной в 10 колец, достаточной, чтобы адсорбировать моле-

кулы или кластеры размерами до 0.6 нм в диаметре), получают из гидроксида тетрапропиламмония (ТПА) и реакционноспособной формы диоксида кремния при температуре 370 – 470 К. Кристаллы предшественника имеют состав $(ТПА)_2{\cdot}0.48SiO_2{\cdot}H_2O$, органический катион удаляется в процессе химической реакции или термического разложения с целью получения высокодисперсного силиката, который можно рассматривать как новую полиморфную разновидность диоксида кремния. Кремнеземистый аналог газового гидрата клатрасил или 1Н–додекасил получается из водного раствора тетраметоксисилана и $N(CH_3)_4OH$; после добавления аминоадамантаната раствор обрабатывается гидротермально в атмосфере азота в течение 4 дней при 470 К.

Гидротермальными методами получают SiO_2 и силикаты ($CaSiO_3$, $NaNdSiO_4$), Ge_2O_3 и германаты, фосфаты ($KNaP_4O_{12}$, NdP_5O_{14}), сульфиды (HgS, ZnS, PbS). Этот метод используют для синтеза соединений переходных металлов в высоких степенях окисления, например, RhO_2, PtO_2, Na_2NiF_6.

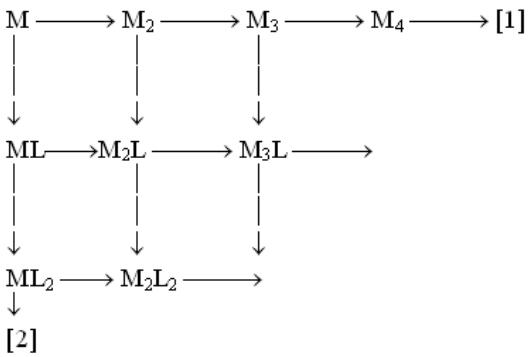
Гидротермальный синтез при высоком давлении в условиях закрытой системы также используется для получения высоковалентных оксидов металлов; при этом к реагентам добавляется внутренний окислитель, типа $KC1O_3$, который при разложении в условиях реакции создает необходимое давление кислорода. Оксидные пирохлоры палладия и платины получены этим способом (при 970 К, 3 МПа), а также семейство керамик с нулевым термическим расширением ($Ca_{0.5}Ti_2P_3O_{12}$).

Для получении нанокомпозитов, содержащих частицы металлов, используют преимущественно два метода. Один из них представляет собой прямую адсорбцию паров металлов в обезвоженные поры цеолитов [10]. Второй, используемый чаще, основан на химических превращениях введенных в поры предшественников в виде солей металлов, металлокомплексных или металлоорганических соединений с последующим термическим разложением. Высокая термическая и химическая стабильность нанокомпозитов металлов с цеолитами позволяет считать их наиболее перспективными катализаторами.

Недостатком данного метода является необходимость использования дорогостоящего технологического оборудования (для поддержания высоких температур и давлений).

8.2.18. Криохимический синтез

Получение и стабилизацию кластеров, образованных атомами практически всех элементов таблицы Д.И. Менделеева, удается осуществить при низких (77 К) и сверхнизких (4–10 К) температурах **методом матричной изоляции. Суть этого метода заключается в конденсации атомов металлов с большим, обычно тысячекратным, избытком инертного газа на поверхность, охлаждаемую до температуры 2–12 К** [6, 144, 145]. Сильное разбавление инертным газом и низкие температуры практически исключают возможность диффузии атомов металлов, и в конденсате происходит их стабилизация. При повышении температуры происходят необычные химические реакции агрегации со специально вводимыми в низкотемпературные конденсаты соединениями (лигандами). Подобные превращения в общем виде можно описать следующей схемой:



В схеме атомы металла М конденсируются лишь в направлении 1, а в направлении 2 происходит образование химических соединений с лигандами L, стабилизирующими наночасти-

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

Описываемые процессы в низкотемпературных конденсатах являются неравновесными и зависят от многих факторов, в том числе от соотношения компонентов в системе металл – лиганд, температуры охлаждаемой поверхности, скорости конденсации, давления паров реагентов в криостате, скорости нагрева образца. На формирование наночастиц в процессе криоконденсации наиболее сильно влияют: скорость достижения атомами охлаждаемой поверхности, скорость потери атомами избыточной энергии через взаимодействие с конденсатом и скорость удаления кластеров из области повышенной концентрации атомов. Получение наночастиц металлов путем соконденсации на холодной поверхности позволяет легко вводить в их состав различные добавки, которые могут изменять физико–химические свойства системы.

При криохимическом и других методах получения металлов исследователям приходится сталкиваться с проблемой, условно называемой **«микро–макро»** [144]. Суть ее сводится к тому, что в лабораторных установках малых размеров приходится иметь дело с наночастицами одного размера и определенными химическими превращениями. Попытки же воспроизвести полученный результат с большими количествами вещества часто приводят к образованию частиц других размеров и иным химическим превращениям. Встречаются и противоположные случаи, когда проведение опытов на макроуровне не реализуется на наноуровне. Разрешение отмеченного противоречия – одна из интереснейших проблем нанохимии.

Криогенный способ получения нанопорошков включает несколько этапов:

– формирование гомогенной (раствор, экстракт) или гетерогенной (суспензия, эмульсия) жидкофазной системы;

– замораживание (криокристаллизация, именно эта стадия определяет структуру и свойства конечного продукта);

– сублимация под вакуумом растворителя или дисперсионной среды в суспензиях.

При сублимационном удалении растворителя в вакууме образуется капиллярно–пористое тело или сферические гранулы целевого продукта с достаточно равномерным распределением солевого продукта. Удельная поверхность полученных материалов составляет 4–15 $м^2/г$, размеры частиц варьируют в интервале 90–800 нм [144]. Диспергирование частиц достигает нанодиапазона только при значительной скорости криоохлаждения (порядка $10^2 – 10^3$ К/с).

Применение криогенных технологий методами замораживания целесообразно использовать, например, для нитратов щелочных металлов, уранилнитрата и др., для которых очень сложно наноструктурирование другими способами при сохранении высокой химической однородности.

Криогенная сушка – один из методов получения наночастиц из коллоидных растворов. Коллоидный раствор распыляют в камеру с криогенной средой, и он замерзает в виде мелких капель. Затем возгоняют растворитель при непрерывном откачивании газовой фазы. Образовавшиеся тончайшие пористые гранулы вещества нагревают, разлагают, получаются нанодисперсные порошки [144, 145].

8.2.19. Введение кластеров металлов в оптические стекла

Одним из древних примеров использования нанокомпозитов является цветное витражное стекло средневековых соборов, представляющее собой прозрачное стекло с включениями наноразмерных металлических частиц. Стекла, содержащие небольшое количество кластеров, проявляют большое разнообразие оптических и магнитных свойств, что об условливает широкие возможности их практического использования.

Самый старый метод получения композитных металлизированных стекол состоит во **введении металлических частиц в расплав**, однако при этом сложно управлять свойствами стекла, зависящими от распределения агрегатов частиц и наночастиц примеси.

Цвет стекла в существенной степени определяется длиной волны максимального оптического поглощения и зависит от размера и природы металлических включений. На рисунке 8.33 приведен пример влияния наночастиц золота на оптический спектр поглощения SiO_2–стекла в видимом диапазоне.

При уменьшении размеров наночастиц от 80 до 20 нм спектр поглощения смещается к более коротким длинам волн.

Композиционные металлизированные стекла проявляют еще одно важное свойство – **оптическую нелинейность**, то есть зависимость показателей преломления от интенсивности падающего света. Нелинейные оптические эффекты могут использоваться при создании оптических ключей, которые могли бы стать основными элементами фотонного компьютера. Когда размеры частиц уменьшаются до 10 нм и менее, начинают играть важную роль эффекты квантовой локализации, изменяющие цветность и другие оптические свойства материала.

Более эффективно управляемым процессом введения кластеров металлов в металлические стекла оказалась ионная имплантация (гл. 7.4.3).

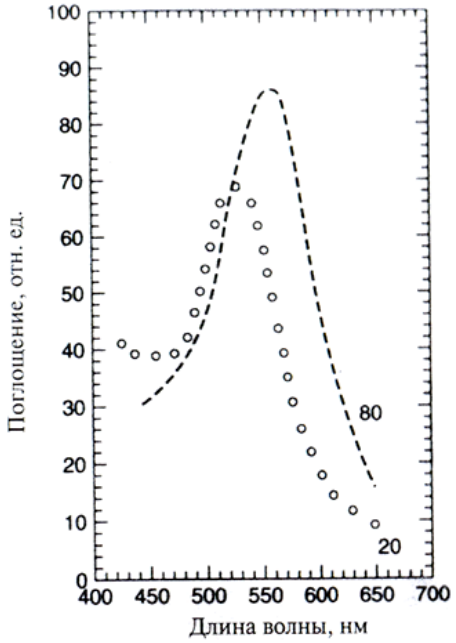


Рис. 8.33. Спектр оптического поглощения 20 и 80 нанометровых частиц золота, введенных в стекло [10]

8.3. Биохимический синтез наноматериалов

На протяжении миллионов лет естественной эволюции живые организмы создали сложные наноструктуры для совершенствования жизненных функций. Многие биологические материалы имеют размеры в нанодиапазоне (рис. 2.10–2.12, 5.17–5.19, 5.27, 5.28, 8.34–8.36, табл. 8.6).

Таблица 8.6

Структурные единицы биологических нанообъектов

Объект	Вещество	Размер, нм
Аминокислоты	Глицин (наименьшая из аминокислот)	0.42
	Цитозин (наименьшая из аминокислот в ДНК)	0.81
	Триптофан (наибольшая из аминокислот)	0.67
Нуклеотиды	Гуанинфосфат (наибольшая из аминокислот в ДНК)	0.86
	Аденозинтрифосфат, (энергетический источник клетки)	0.95
ДНК	Эффективный диаметр	2–5
	Длина в спиралевидной форме	20–200
	В линейной форме на 1000 пар нуклеотидов	~ 340
Белки	Хлорофилл растений	1.1
	Инсулин человека (полипептидный гормон)	2.2
	Эластин (строительный материал клеток)	5.0
	Гемоглобин (переносчик кислорода)	7.0
	Альбумин (яичный белок)	9.0
	Ферритин	12
	Липопротеин (переносчик холестерина)	20.0
	Рибосома (синтезатор белка)	30.0
	Фибриноген (фермент, свертывающий кровь)	50.0

Объект	Вещество	Размер, нм
Вирусы	Вирус иммунодефицита человека Вирус человеческого гриппа H2N2 Вирус табачной мозаики (длина) Бактериофаг Т	~250 100.0 120.0 140.0
Бактерии	Кишечная палочка *Escherichia coli (E. coli*) Манетосомы	8000 ~100
Дентин и кости	Минеральные (ортофосфата кальция) кристаллические пластины толщиной 2–10 нм длиной 100 нм в коллагеновой, обогащенной протеином матрице	2x100
Эмаль зубов	Армированная игольчатыми и призматическими кристаллами апатита толщиной 2–15 нм и длиной ~ 1000 нм протеиновая матрица	2x1000
Волосы	Протофибриллы сердцевины	7.5
Перламутр	«Кирпичики» $CaCO_3$,толщиной 200–500 нм и длиной несколько микрометров, склеенные протеином	200–500
Дерево	Клеточная структура из волокон целлюлозы диаметром 20–30 нм в матрице легнина, гемицеллюлозы и пектина	20x30
Паутина	Сложенные листовые протеиновые кристаллы (40–50%) в аморфных протеиновых цепочках, α– спиралях и β–витках (60–50%).	2x30

Перспективы использования биологического синтеза наноструктур обусловлены специфическими свойствами биологических объектов [148–165]. Среди них важнейшими являются следующие.

1. Среди биологических молекул можно выделить множество «строительных блоков» – аминокислоты, липиды, нуклеотиды и нуклеозиды и др., их значительно больше, чем «строительных блоков» из неорганических веществ.

2. Строительные блоки из биологических молекул способны к спонтанному, но регулируемому на молекулярном уровне, образованию сложных пространственных структур.

3. Возможно множество путей сборки (полимеризации и поликонденсации) строительных блоков, что открывает возможность создания неограниченного количества наноструктур.

Иерархия биологических самоорганизующихся структур включает: мономеры (аминокислоты, нуклеотиды, нуклеозиды, липиды и др.) $\rightarrow$ биополимеры (ДНК, РНК, белки, полисахариды) $\rightarrow$ их ансамбли (мембраны, органеллы) $\rightarrow$ клетки, органы и организмы. Можно образно заключить: биология – это нанотехнология живых организмов.

Так, кости, зубы, панцири, волосы животных и человека представляют собой иерархические наноструктурные материалы, состоящие из минеральных кристаллов и протеина.

Каждое волокно костной ткани состоит из цепочки удлиненных (до 100 нм) призматических (пластин) кристаллов апатита ($Ca_3(PO_4)_2$·с примесью CaF_2·$CaCl_2$·$Ca(OH)_2$), окруженных белком конхиалином. Из кристаллов апатита, погруженных в белковое вещество, состоит дентин и самая прочная биологическая ткань в человеческом организме – эмаль зубов. Нанокомпозиты протеина и костеподобные материалы обладают такой же энергией, как и соответствующие минералы, но энергия разрушения их на несколько порядков больше, чем у минералов. Например, перламутр (можно представить как композит $CaCO_3$ в матрице протеина) проявляет энергию разрушения примерно в 3000 раз большую, чем $CaCO_3$.

Волокна волос (диаметром от 50 до 100 мкм) состоят из эпидермиса (5–10 наложенных друг на друга чешуек толщиной 300–500 нм), кортикального слоя и сердцевины в центральной части, которой α–спиралевидный протеин содержит протофибриллы диаметром 7.5 нм (рис. 8.34). Все они состоят из мертвых клеток, которые заполнены кератиновым протеином (роговым веществом). В зависимости от влаги человеческий волос состоит на 65–95 % из протеинов. Являющихся конденсированными полимерами аминокислот. Остальные составляющие волос – вода, липиды, пигмент и микроэлементы. Среди множества аминокислот волос цистеин – одна из важнейших аминокислот. В среднем на голове человека более 100000 волос.

Наноструктуры дерева и паутины образованы из кристаллических и аморфных биополимеров. На наноструктурном уровне они представляют собой сочетание твердой структур-

ной основы и жидких фаз. Если первые обеспечивают механическую стабильность и устойчивость, то вторые способствуют диссипации (рассеянию) энергии и обеспечивают композиту прочность, относительную жесткость и защиту от повреждений. Выделяют несколько форм биологических поверхностных наноструктур: адгезивная волоконная структура лапок геккона, антиадгезивные структуры листьев растений, туловищ насекомых, и др.

Рис. 8.34. Изображение структуры волосяного волокна и субчешуйчатой (слоистой) структуры кутикулы (эпидермиса) [5]

Механические свойства биологических наноструктур сильно анизотропны вследствие однонаправленного армирования. Так эмалевое покрытие зубов состоит из встроенных в матрицу протеинов коротких и длинных игольчатых кристаллов толщиной 2–15 нм. Наноструктура кости состоит из минеральных кристаллических пластин толщиной несколько нанометров, встроенных в коллагеновую матрицу. Перламутр имеет структуру кирпичной арагонитовой ($CaCO_3$) кладки толщиной в несколько сотен нанометров, склеенных протеином. Причем, энергия разрушения перламутра в 3000 раз больше, чем арагонита ($CaCO_3$). Изучение биологических наноструктур позволяет найти подходы к созданию искусственных структур с необходимыми для испоьзования свойствами.

Существует довольно обширная группа биологических объектов (организмов), которые могут концентрировать в себе минеральные вещества. Эти минеральные вещества входят в состав внеклеточных структур, образованных сложными композитными веществами – биоминералами. Биоминералы играют важную роль в жизнедеятельности многих организмов, выполняя опорные и защитные функции. В их состав входят две компоненты – органическая матрица (белки, полисахариды) и минеральная (оксиды и соли), проявляющие высокую устойчивость к действию многих факторов внешней среды. Ярким примером таких организмов, в основе метаболизма которых лежит процесс биоминерализации, являются губки. У обитающих в морских и пресных водах с небольшим количеством кремния стеклянных губок существует клеточный механизм избирательного накопления кремния из воды. Элементы скелета таких губок – спикулы (лучеобразные цилиндрические структуры, содержащие от двух до шести лучей из одного центра) содержат минеральный компонент диоксид кремния, обладающий уникальными механическими и оптическими свойствами, перспективными материалами для фотоники. Спикулы губок имеют нанокомпозитную трехмерную периодическую структуру, состоящую из органической матрицы и аморфного оксида кремния. Размер глобул оксида кремния от 40 до 70 нм [157].

Во многих живых организмах, например, в некоторых бактериях, простейших организмах и даже у млекопитающих производятся минеральные вещества в виде частиц или структур нанометрового диапазона.

Формирование неорганических наночастиц и содержащих их материалов с участием биологических объектов является актуальным направлением современной химии и ряда смежных областей науки. Неорганические структуры синтезируются в биологических системах в результате процессов биоминерализации, которые протекают при нормальных условиях и в которых ключевую роль играют состав и организация молекулярной матрицы, взаимодействующей с образующейся неорганической фазой [33, 114, 115].

Наиболее распространенные в животном мире металлсодержащие объекты – ферритины. Это класс белковых железонакапливающих макромолекул, содержащихся в печени, селезенке, костном мозге и других тканях (рис. 8.35).

Молекула ферритина содержит 24 идентичные субъединицы, которые образуют почти сферическую оболочку октаэдрической симметрии диаметром 12 нм. У млекопитающих молекулы ферритина содержат ферригидрит (оксигидроксид трехвалентного железа FeOOH) диаметром 6 нм. В бактериях молекулы ферритина имеют состав близкий к ортофосфату трехвалентного железа $FePO_4$. Большое разнообразие минеральных форм найдено в железосодержащих ядрах молекул гомосидеринов. Таким образом, наноразмерные железосодержащие частицы можно получать из живых организмов. Ферритины – чрезвычайно интересный источник получения магнитных материалов.

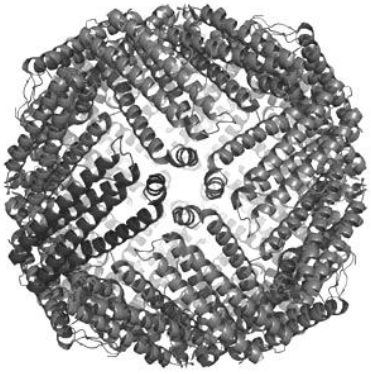


Рис. 8.35. Модель структуры ферритина (http://www.gizmod.ru)

Источником магнитных наночастиц могут служить магнетотактические бактерии магнесомы, они содержат удлиненные однодоменные наночастицы магнетита Fe_3O_4 размерами от 30 до 100 нм, которые позволяют бактериям ориентироваться относительно магнитного поля Земли (рис. 8.36) [148].

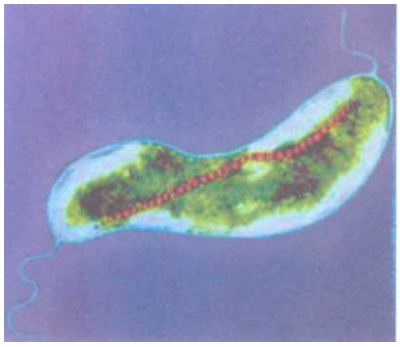


Рис. 8.36. Бактериальная магнитная огранелла, магнитотактическая бактерия, содержащая внутри цепочку магнетосом [148]

Некоторые моллюски имеют некое подобие зубов, прикрепленных к органу типа языка (радуле), чтобы соскребать себе пищу. Эти зубы содержат нанокристаллические иголки из очень твердых материалов – гётита FeOOH и магнетита Fe_3O_4. Магнетотактические бактерии и моллюски очень быстро размножаются и могут быть эффективно использованы как биологические источники магнитных наночастиц.

Природа возникновения железо-марганцевых (наноструктурных по архитектуре) конкреций на дне океанов – микробиологическая, нарастали они в результате тысячелетних отложений и отмираний колоний бактерий. Некоторые биохимические процессы при участии микроорганизмов протекают настолько быстро, что возможно их практическое использование.

Известны **биометаллургические методы** получения металлов [167]. Так в старые шахты после добычи меди закачивают водные растворы с микробами, питающимися ионами

меди, а через определенное время раствор откачивают, проводят электролиз и получают металл. Используется бактериальная экстракция меди из сульфидных минералов, урана из руд, отделение примесей мышьяка от концентратов олова и золота. Обнаружены бактерии, связывающие большинство элементов таблицы Д.И. Менделеева (S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Au, U, и др.).

Проведены теоретические расчеты эффективности биометаллургии титана, никеля, молибдена, таллия для переработки бедных руд, шахтных отвалов, «хвостов» обогатительных фабрик, шлаков угольных тепловых станций и т.д.

8.5.2. Внутриклеточный биосинтез наночастиц серебра

Микробиологические процессы получения наночастиц широко исследуются в лабораторных условиях.

Так **биосинтез** наночастиц серебра происходит **с участием биологически активных бактерий** [13]. Это экологически чистый метод. Он исключает использование токсичных реагентов при получении и исключает остаточное содержание их в наноматериалах. Известно, что штаммы грибов обладают ярко выраженной избирательностью по отношению к наночастицам металлов. В 1999 г. проведен **внутриклеточный биосинтез наночастиц** серебра с помощью штамма бактерий Pseudo monasstutzeri AG259. При росте клеток в присутствии ионов Ag^+ в их периплазматическом пространстве продуцируются плоские полиэдрические кристаллы серебра со средним диаметром 100–200 нм. Механизм формирования наночастиц не выяснен, но высказано предположение, что центами нуклеации выступают белки, обладающие большим сродством к серебру. Внутриклеточный синтез наночастиц серебра со средним диаметром 25 ± 12 нм проведен в процессе роста штамма гриба Verticillium AAT-TS-4. В конечном продукте большинство наночастиц оказались иммобилизованы на клеточных стенках. Вероятно, первоначально ионы Ag^+ адсорбируются на мицеллярной пленке клетки гриба за счет электростатических взаимодействий и затем подвергаются ферментативному восстановлению с участием белков, входящих в структуру клеточной стенки. Дальнейший рост образовавшегося кластера происходит путем восстановления ионов Ag^+ на его поверхности.

Грибы Fusariumoxysporum восстанавливают внеклеточно водные растворы нитрата серебра с образованием наночастиц серебра со средним диаметром 25–50 нм. Частицы серебра стабилизированы высокомолекулярными белковыми агентами (содержащими нуклеиновые кислоты триптофан и тирозин в нативной форме) и не находятся в непосредственном контакте даже внутри агрегатов. Вероятный механизм восстановления серебра включает сопряженные реакции окисления–восстановления электронных переносчиков с участием нитротредуктазы. Внеклеточный биосинтез лишен необходимости отделения наночастиц от биомассы.

Предложен внеклеточный биосинтез наночастиц серебра со средним диаметром 2–5 нм дрожжевым штаммом MKY3. Для препаративного выделения материала из больших объемов предложен **метод дробного вымораживания**, основанный на свойстве наночастиц серебра при –20^{o}C собираться на дне сосуда. При осторожном размораживании слой с наночастицами оттаивал при – 8^{o}C, а остальная часть использовалась для разделения. Многократное размораживание позволяет достичь заданной степени чистоты.

Известен **биосинтез** сферических, треугольных и гексагональных наноструктур серебра (60–150 нм) посредством восстановления ионов Ag^+ олигопептидами. Молекулы пептидов селективно распознают неорганические субстраты и служат темплатами в процессе роста наночастиц. Поверхностное взаимодействие зародышевого кластера с пептидами обусловливает селективный рост отдельных его граней и анизотропию формы кластера.

Биохимический синтез наночастиц Ag, Au, Cu, Co, Ni, Zn проводят успешно восстановлением природным пигментом кверцетином в обратных мицеллах бис(2-диоктил)сульфосукционата натрия [13].

8.5.3. Наноконструирование на основе нуклеиновых кислот

В институте молекулярной биологии РАН (совместно с другими российскими научными центрами) разработана технология наноконструирования на основе молекул нуклеиновых кислот (НК), упорядоченных в результате «энтропийной конденсации». Она основана на использовании не единичных молекул НК (рис. 5.27), а структур, самопроизвольно возникающих при конденсации НК из водно-солевых растворов [152, 153].

Используют **две стратегии наноконструирования на основе нуклеиновых кислот.** 1 – последовательное модифицирование исходных линейных НК, 2 – формирование жидкокристаллических дисперсий из линейных НК и конструкций на их основе.

1. Конструирование на основе ДНК по стратегии «шаг-за-шагом» включает следующие стадии.

Первый шаг – биохимический (или химический) синтез фрагментов ДНК, имеющих реакционные активные концы. Следует отметить, что синтез даже небольшого нуклеотида постадийной конденсацией фосфатных остатков пока представляет собой сложную экспериментальную задачу.

Второй шаг – создание точек ветвления, «сшивание» активных концов. Взаимодействие между активными концами в сочетании с комплементарностью приводит к созданию единой структуры: плоских нанорешеток, самоорганизующихся цепочек, колец и в итоге – трехмерных конструкций с управляемыми свойствами. Немалую роль в процессах активирования фрагментов ДНК играют физические методы активирования (воздействие электромагнитного поля разного диапазона, пучков электронов и т.д.). Изменение свойств растворителя и характера межмолекулярного взаимодействия в разных условиях открывает путь для прогнозирования и направленного регулирования свойств синтезируемых конструкций.

Следует отметить, что присутствие азотистых оснований в пространственных конструкциях нуклеиновых кислот сохраняет способность к взаимодействию конструкций с различными химическими веществами и биологически активными соединениями, к их специфической ориентации относительно длинной оси молекулы (рис. 5.27).

2. Предварительное структурирование нуклеиновых кислот с последующим конструированием.

При изменении внешних условий происходит **конденсация** единичных молекул нуклеиновых кислот – внутримолекулярный коллапс (компактирование). В результате коллапса возникает структура, имеющая фиксированный размер и морфологию, для которой характерна высокая плотность сегментов. Конденсация начинается с молекул, длина которых ~ 15 нм (~ 50 пар оснований). Межмолекулярная **агрегация** молекул НК приводит к образованию осадка-агрегата, состоящего из многих неупорядоченных в пространстве молекул [122]. Агрегация НК происходит при различных размерах молекул, даже относительно небольших одноцепочечных ДНК (приблизительно с ~ 20 парами оснований).

В некоторых растворах отдельные сегменты молекул полимеров НК проявляют тенденцию к **ассоциации** с другими сегментами для уменьшения взаимодействия с растворителем. При этом происходит агрегация и/или конденсация молекул вследствие стремления к уменьшению свободной энергии контактов полимер-полимер и растворитель-растворитель по сравнению с контактами полимер-растворитель. Агрегированные и конденсированные формы имеют высокую плотность сегментов с пониженной свободной энергией за счет увеличенного числа одинаковых контактов и уменьшенного числа менее «благоприятных» контактов между полимером и растворителем. Степень агрегации тем выше, чем больше концентрация полимера.

Большая часть молекул биополимеров является полиэлектролитами (несущими заряженные группы). Они могут существовать в растворах в разных конформациях, а свободная энергия, отвечающая любой конформации, зависит от эффективности экранирования заряженных групп полиэлектролитов. Отталкивание заряженных групп в молекулах полиэлектролитов приводит к относительно низкой величине свободной энергии для развер-

нутой конформации и относительно высокой для компактной конформации. Следовательно, молекулы с заряженными группами должны иметь более развернутую конформацию, чем незаряженные. При малой ионной силе раствора (при слабом экранировании заряженных групп полиэлектролита) его молекулы должны принимать наиболее развернутую конформацию. (Физиологические растворы имеют ионную силу 0.3 и pH ≈ 7.0).

Молекула ДНК – отрицательно заряженный полиэлектролитный полимер, заряд которого обусловлен ионизацией ортофосфорной кислоты, входящей в структуру молекулы. Единичные двухцепочечные молекулы ДНК с высокой молярной массой при конденсации образуют довольно устойчивые малорастворимые частицы (глобулы) преимущественно тороидальной формы («бубликов»). Минимизация энергии приводит к изгибу жесткой молекулы ДНК, наматыванию саму на себя с образованием тороида с внешним диаметром ~ 100 нм и отверстием диаметром 20 – 30 нм.

Конденсация жестких линейных молекул ДНК при относительно высоких концентрациях в водно-солевых средах вследствие межмолекулярного взаимодействия приводит к образованию жидкокристаллических фаз ДНК.

Энтропийное упорядочение жестких линейных двухцепочечных молекул ДНК (или других биополимеров с молярной массой не более $5 \cdot 10^6$ Да) в растворах приводит к образованию **жидкокристаллических фаз**. Низкомолекулярные молекулы ДНК (эффективный диаметр ~ 5 нм длиной ~ 50 нм) при концентрировании в водно-солевых растворах (0.1 M NaCl) в результате фазового исключения (осаждения) спонтанно образуют различные фазы: изотропную, холестерическую, гексагональную и орторомбическую с различным расстоянием между молекулами в структурах (табл. 8.8) [152].

Таблица 8.7

Зависимость структуры конденсированных жидкокристаллическихфаз ДНК от концентрации молекул

Фаза	Изотропная	Холестерическая	Гексагональная	Орторомбическая
Концентрация молекул ДНК, мг/мл	100	400	700	1000
Среднее расстояние между молекулами, нм	~ 5.1	~ 3	~ 2.9 ~ 2.3	Параметры ячейки *а* = 2.409 нм *б* = 3.933 нм

Основными **управляющими параметрами** процесса структурирования фаз ДНК в момент конденсации являются: длина исходных молекул ДНК, жесткость структуры молекул ДНК, состав растворителя, его ионная сила, критическая концентрация молекул ДНК, осмотическое давление и диэлектрическая постоянная водно-солевого раствора. Фазы характеризуются единичным малоугловым рентгеновским рефлексом и сохраняют текучесть (и присущие им некоторые диффузионные степени свободы), то есть, представляют собой лиотропные жидкокристаллические фазы.

Основным фактором, влияющим на особенности пространственной структуры молекул ДНК в частицах жидкокристаллической фазы после их формирования является температура раствора (интервал денатурации белковых молекул лежит в пределах от 30 до 80°C).

Жидкокристаллические структуры (ЖКС) ДНК применяются для создания наноконструкций, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, и позволяющих использовать их в качестве «носителей» генетического материала и биологически значимых соединений. Особенности структуры частиц жидкокристаллических дисперсий:

– размер частиц ЖКД ~ 500 нм, число молекул НК в них около 10^4;

– высокая концентрация частиц жидких кристаллов и локальная концентрация в них НК;

– упорядоченное расположение НК в частицах;

– возможность регулирования расстояний между соседними молекулами в пределах 2.5–5 нм;

– структурные элементы (азотистые основания и т.д.) сохраняют свою высокую реакционную способность;

– стабилизирующие добавки полимерных веществ не входят в состав частиц дисперсий.

Упорядочение жестких линейных двухцепочечных молекул ДНК низкой молекулярной массы из водно-солевых растворов обусловлено **притяжением между молекулами НК**, отрицательные заряды фосфатных групп которых нейтрализованы противоионами добавляемых полиэлектролитов. На рис. 8.37 представлены типичные изображения, полученные при исследовании ДНК-объектов методами атомно-силовой (a–f) и криоэлектронной микроскопии (g). Важнейшими управляющими параметрами в данном случае являются: поверхностные свойства молекул нуклеиновых кислот, пространственная структура добавляемых молекул поликатионов и характер расположения положительных зарядов в них, свойства растворителя и т.д. Особенности свойств таких дисперсий-комплексов:

– образование комплексов ДНК–поликатион, происходящее только при достижении «критической» концентрации поликатионов;

– молекулы поликатионов входят в состав частиц дисперсии;

– фиксированная пространственная форма поликатионов обеспечивает более сильное взаимодействие в структуре и фиксированное расстояние между молекулами комплекса ~ 2,5 нм;

– химическая активность структурных элементов (азотистых оснований и т.д.) заметно ограничена, поэтому такие структуры имеют высокую диффузионную доступность.

Свободное пространство в таких структурах удерживает молекулы «гостей» органических и неорганических соединений, а также наноструктуры на их основе. Биологические системы интеркалируют между элементами трехмерных конструкций ДНК, образуя наносистемы.

Типичные изображения, полученные при исследовании ДНК-объектов методами атомно-силовой (a–f) и криоэлектронной микроскопии (g) представлены на рис. 8.37.

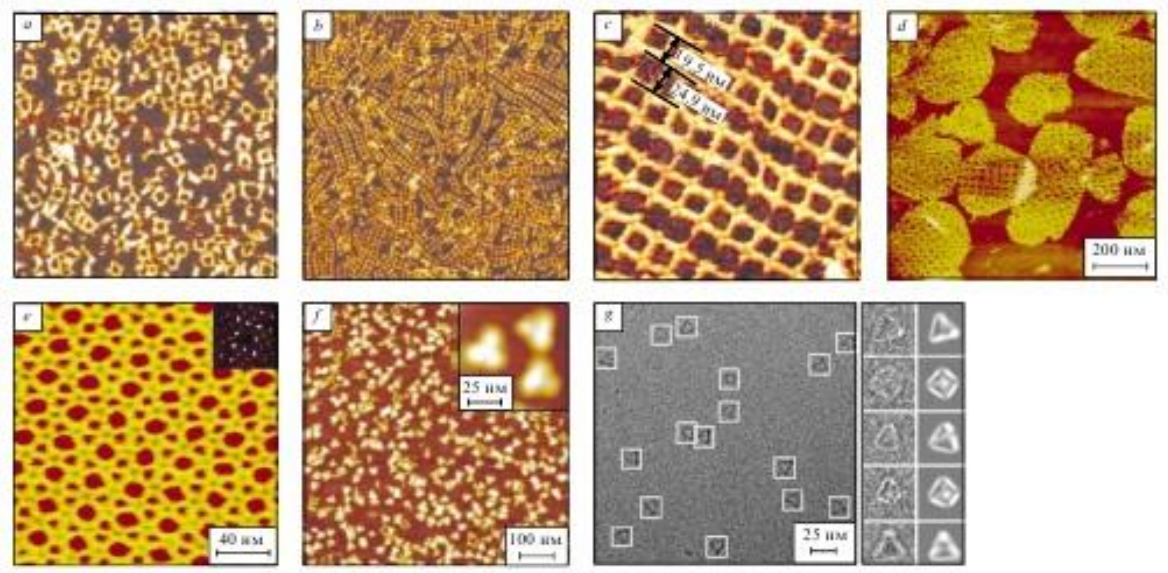


Рис. 8.37. Типичные изображения, полученные при исследовании ДНК-объектов методами атомно-силовой (a–f) и криоэлектронной микроскопии (g). ДНК–многоугольники на основе 4D-блоков (a–c), периодические матрицы, сформированные на основе 5DA-блоков (d–e), ДНК–тетраэдры на основе 3DA-блоков (f-g).
Размер области сканирования 500–500 нм (a), 1000x1000 нм (в) и 200x200 нм (c) [165]

Использование структурированных ДНК в биосенсорах [152, 153, 165].

Поскольку **энтропийно упорядоченные** жесткие линейные двухцепочечные молекулы ДНК в жидкокристаллическом состоянии сохраняют свою специфическую активность,

они могут **присоединять определенные** функциональные группы из растворов (комплементарные группы), что сопровождается изменением какого-либо физического свойства, фиксируемого физическими методами как аналитический сигнал в сенсорных устройствах. (**Биосенсор** – аналитическое устройство, содержащее биологический чувствительный элемент, систему усиления и преобразования сигнала. **Биодатчик** – ансамбль биологических молекул, который в результате молекулярного «узнавания» «отражает» свойства исследуемой среды в виде специфического «первичного» сигнала). Синтезировано и изучено большое количество ЖКД на основе ДНК, для того, чтобы выбрать те структуры, которые дают достаточно четкий и стабильный оптический сигнал. Таким образом, синтез биологически чувствительных элементов на основе ДНК, используемых в биосенсорах, имеет такую же методологическую основу, как и при создании конструкций из ДНК.

Некоторые биологические системы вызывают **повреждение структуры** двухцепочечных молекул ДНК (например, комплексы биологически активных систем с соединениями платины), приводя к изменению оптического сигнала.

Для создания биодатчиков на основе ДНК важны следующие ее особенности:

– несколько пространственных форм (линейная с правой и левой закруткой двойной спирали, кольцевая, суперспиральная), переходящих друг в друга под действием известных факторов;

– жесткость структуры двухцепочечных молекул ДНК обусловлена нейтрализацией фосфатных групп противоионами;

– собственная оптическая активность за счет ассиметричного атома углерода в нуклеотидах;

– азотистые основания в полинуклеотидах – хромофоры в области $\lambda_{макс}$~260 нм;

– каждая полинуклеотидная цепь содержит отличающиеся по реакционной способности химические функциональные группы;

Разработаны методы получения синтетических **полимерных матриксов** гидрогелей, содержащих жидкокристаллические дисперсии ДНК, используемых как биодатчики пленочного типа. В данном случае используются основы золь–гель технологии синтеза биодатчиков, в которых гидрогели выполняют роль темплата и при формировании пленок, и при выполнении анализа.

Недостатком подобных систем в настоящее время является нестабильность оптических свойств во времени. Хранение подобных сенсоров более недели сопровождается седиментацией (осаждением) дисперсий и изменением сенсорной способности.

Биочипы и биосенсоры – электрохимические устройства, предназначенные для анализа химических соединений в жидких и газообразных средах. До недавнего времени основу биосенсоров составляли ферментные электроды. В них собственно сенсорной частью, реагирующей с определяемым веществом, были ферменты, прикрепленные к поверхности подложки некоторой пластинки или гелевой пленки. Биосенсоры или биочипы во многом схожи с электронными компьютерами – те и другие собирают и обрабатывают огромное количество информации на малой поверхности.

ДНК–чипы, белковые чипы и чипы для определения низкомолекулярных химических веществ в миниатюре воспроизводят специальную химико–аналитическую лабораторию. Современные биочипы уже могут практически все – за короткое время определять несколько тысяч аллергенов, онкогенов, различных биологически активных веществ и даже генетических дефектов. Они заменяют целые иммунологические лаборатории, в тысячи и десятки тысяч раз увеличивают производительность большинства диагностических методов. Впервые разработка биочипов началась в конце 1980–1990 годов в России академиком А.Д. Мирзобековым. На поверхности стеклянной пластинки располагалось множество мельчайших (до 10000 на 1 $см^2$) капелек геля, каждая из которых содержала молекулярную структуру – анализатор на какое-то определенное вещество. Первоначально их использовали для определения нуклеотидной последовательности ДНК (секвенирования) [122].

Чипы компании «биочип-ИБМ» созданы на гелевой основе. Анализ информации прореагировавших чипов производится автоматическим анализатором (широкопольный микроскоп, видеокамеры, компьютер). Стоимость биочипов для диагностики туберкулеза составляет 14–15 долларов.

В институте молекулярной биологии РАН созданы биочипы для диагностики лейкемии [122].

8.5.4. Биохимическая сборка наночастиц оксидов железа на матрицах ДНК

Молекулы ДНК обладают уникальными структурными свойствами: физико–химической стабильностью, механической прочностью, поэтому перспективны для создания на их основе структурных и функциональных элементов новых устройств и наноматериалов [150, 151].

Ионы железа, как и ионы ряда других металлов, могут связываться с молекулами ДНК в водном растворе, инициируя их объединение. Ионы железа также участвуют в формировании бионеорганических магнитных структур.

В качестве примера рассмотрим биохимический синтез неорганических наночастиц оксидов железа на матрицах ДНК, он протекает в несколько стадий [150, 151].

1. Формирование прекурсора–предшественника. Предварительно нативную ДНК из тимуса лосося обрабатывали в растворах с определенным pH (для развертывания глобулярной структуры), иммобилизовали (создавали неподвижность, закрепили) на твердых подложках, при этом сформировывали квазипланарные комплексы ДНК.

2. Инкубация (скрытый период, как бы предорганизация исходных веществ) молекул ферритина и комплексов ДНК в водном растворе с органическими веществами (водонерастворимым красителем и спермином $C_{10}H_{26}N_4$) в течение 1 часа. Ионы железа входят в состав молекул используемого ферритина в виде оксо–гидроксожелезофосфатного комплекса $[FeO(OH)_8][FeO(H_2PO_4)]$. Сами молекулы ферритина имеют практически одинаковые неорганические ядра с характерным размером ~ 7 нм. На этой стадии происходит неполный переход ионов Fe^{3+} из молекул ферритина на комплекс ДНК преимущественно между витками спиралей и на них.

3. Инкубация системы ДНК с ионами железа и оставшимися молекулами ферритина в водном растворе восстановителя (аскорбиновой кислоты) на воздухе при комнатной температуре в течение от 1 до 24 часов. При этом происходит самосборка кластеров оксидов железа на матрице ДНК. Это совершенные кристаллы магнетита Fe_3O_4 и/или маггемита γ–Fe_2O_3 диаметром 2–4 нм, образующие организованные квазилинейные наноструктуры на молекулах ДНК. Присутствие спермина способствует образованию комплексов ДНК–спермин и увеличению количества захваченных молекул ферритина в системе, поэтому образуется больше и более крупные наночастицы оксидов железа.

Затем следуют отмывка и сушка синтезированных структур также на воздухе при комнатной температуре.

Такие процессы могут протекать при нормальных условиях с высокой воспроизводимостью структуры и свойств получаемых наноматериалов, характерной для биологических систем. Пока это довольно тонкий, сложный и штучный процесс, необходимый прежде всего для проведения научных исследований, для получения электронных устройств, для понимания сущности биохимических процессов, чем для массового получения наночастиц.

Подобные ферромагнитные наночастицы, имеющие постоянный магнитный момент, используют в медицине для диагностики и лечения заболеваний. Основное их достоинство – возможность бесконтактного управления их перемещением в организме путем воздействия магнитным полем. Это используют для адресной доставки лекарств, визуализации методами магнитно-резонансной томографии, лечения методом магнитной гипертермии.

Литература

1. Faraday M. Experimental relations of gold (end other metals) to light // Philos. Trans. Roy. Soc. London. – 1857. – V.147. – p. 145–181.

2. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208с.

3. Antonii F. Panacea Aureo-Aura Potabile. Hamburg: Bibliopolio Flobeniano. 1618.

4. СмитВ., БочковА., Кейпл Р. Органическийсинтез. Наука и искусство. – М.: Мир, 2001. – 573 с.

5. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям. Серия. Мир материалов и технологий. Т.1, 2, 3. 2010 г.

6. Сергеев Г.Б. Нанохимия: Учебное пособие (2–е изд.). – М.: КДУ 2007. – 336с.

7. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высш. Школа, 2006. – 443с.

8. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: «Химия», Т.1 – 656 с. и Т.2. 1973, – 688 с.

9. Шольдер Р., Шварц Х., Шилль Э. Фельхаммер В.П., Херманн В.А., Офеле К., Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. В 6-ти томах. – М.: Мир, 1986 г.

10. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2004. – 328с.

11. Смирнова Л.А., Грачева Т.А., Мочалова А.Е., Кузьмичева Т.А., Федосеева Е.Н., Особенности формирования наночастиц золота в растворах хитозана, допированных $HAuCl_4$ // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, № 1–2. – С.79–82

12. Дыкман Л.А., Староверов С.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю. Адъювантные свойства наночастиц золота // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, № 11–12. – С. 58–68.

13. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. – 2008. – Т.77, в. 3. – С. 242–269.

14. Крутяков Ю.А., Оленин А.Ю., Кудринский А.А., Джурик П.С., Лисичкин Г.В. Агрегативная устойчивость и полидисперсность наночастиц серебра, полученных в двухфазных водноорганических системах // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №5–6. – 112–117.

15. Оленин А.Ю., Крутяков Ю.А., Лисичкин Г.В. О механизмах формирования анизотропных наноструктур серебра в условиях полиольного синтеза // Российские нанотехнологии.– 2010. –Т.5, №5–6. – С. 128–131.

16. Голикова Е.В., Голубева О.Ю., Гуревич Е.А., Ефименко Л.П., Пугачева К.Е. Процессы самоорганизации в органо-неорганической дисперсной системе, содержащей наночастицы серебра // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. 3.– С. 413 – 426

17. Комаров П.В., Санников И.П., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. Формирование наноразмерных супрамолекулярных агрегатов в растворах цистеина и нитрата серебра // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №11–12. – С.130– 135.

18. Ясная М.А., Юрков Г.Ю., Синельников Б.М., Каргин Н.И., Хорошилова С.Е. Получение наночастиц серебра, стабилизированных на поверхности микросфер полистирола // Неорганические материалы – 2009. т. 45, №1, С. 21–25.

19. Жиленко М.П., Лупандина К.В., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. Получение и модифицирование цистеином наноразмерных частиц сульфидов меди и цинка // Изв. АН. Сер. хим. – 2010. – №7 – С. 1277 – 1281.

20. Эрлих Г.В., Щерба Т.Н., Жиленко М.П., Муравьева Г.П., Лисичкин Г.В. Получение, коллоидно-химические и оптические свойства нанокристаллов сульфида цинка, модифицированных аминокислотами // Журнал общей химии. – 2010. – Т.80, в.6. – С.930–944.

21. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles // Chemical Reviews. – 2008. – V. 108, No. 3. – P. 846 – 910.

22. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309с.

23. Арсентьев А.А., Волкогон Г.М., Коростылев А.Б. Технология промышленного получения металлических нанопорошков химико–металлургическим способом // Нанотехнологии: наука и производство. – 2009. № 2(3). – С. 82 – 85.

24. Конюхов Ю.В., Левина В.В., Рыжонков Д.И., Пузик И.И. Свойства наноразмерных порошков железа, полученных химико-металлургическим методом с применением поверхностно-активных веществ // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, № 5–6. – С. 158 – 163.

25. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. –592с.

26. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. – 2000. – Т.69, в.11. – С. 996 – 1008.

27. Арансон И.С. «Активные коллоиды» // Успехи физических наук. – 2013. – Т.183. в. 1. – С.87–102.

28. Воюцкий С.С. Коллоидная химия. – М.: Изд-во Химия, 1975. – 512с.

29. Волков В.Л., Захарова Г.С., Переляева Л.А. Нанокомпозиты со слоистой структурой ксерогеля $V_2O_5{\cdot}nH_2O$ // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51, №1. – С. 47 – 51.

30. Волков В. Л., Захарова Г.С. Бондаренко В.М. Ксерогели простых и сложных поливанадатов. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2001. – 193с.

31. Татарчук В.В., Булавченко А.И., Дружинина И.А. Формальная кинетика роста наноразмарных частиц серебра при восстановлении нитрата серебра цитратом натрия в обратномицеллярном растворе АОТ // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т.51, № 11. – С. 1949–1952.

32. Урьев Н.Б. Структурированные дисперсные системы // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – N6. – С.42–47.

33. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. – 2005. – Т.74, в. 6. – С. 539–569.

34. Бучаченко А.Л. Новые горизонты химии: одиночные молекулы // Успехи химии. –2006. – Т. 75, в. 1. – С. 3–26.

35. Vincenzo Turco Liveri. Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous System / Springer, 2006. – 167p.

36. Рempель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, в.5. – С.474 – 498.

37. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.

38. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2008. – 368с.

39. Бирштейн Т.М. Полимерные щетки //Соросовский образовательный журнал. – 1999. – N5. – С.42–47.

40. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. / Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С. и Аливисотоса П. – М.: Мир, 2002. – 292с.

41. Суздалев И.П. Многофункциональные наноматериалы // Успехи химии.– 2009.– Т.78, в.3– С.266–301.

42. Третьяков Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальная основа для создания новых поколений функциональных материалов // Успехи химии.– 2004. – Т.73, № 9. – С. 899 – 916.

43. Бронштейн Л.М., Шифрина З.Б. Наночастицы в дендримерах: от синтеза к применению // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, № 9–10. – С.32 – 55.

44. Третьяков Ю.Д. Дендриты, фракталы и материалы // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 11. – С. 96 – 102.

45. Бойко Н.И., Шибаев В.П. Жидкокристаллические карбосилановые дендримеры как новый тип самоорганизации наноструктурных материалов // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: В 5 т.; т.2. – М.: Граница. – 2007. – С.139.

46. Бойко Н.И., Агина Е.В., Пономаренко С.А., Шибаев В.П., Ричардсон Р.М. Особенности фазового поведения карбосилановых диндримеров с концевыми мезогенными группами // Вестник МГОУ.– 2007. – в.2.– С.59 – 70.

47. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. – Изд-во СпбГУ, Санкт-Петербург, 1996. – 256с.

48. Третьяков Ю.Д., Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии.– 2003. – Т.72, № 8. – С. 73 – 763.

49. Zarzycki J. Past and Present of Sol–Gel Science and Technology // Jornal of Sol–Gel Science and Technology. – 1997. – v.8. – P. 17–22.

50. Суздалев И.П., Суздалев П.И. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров // Успехи химии. – 2006. – Т.75, № 8. – С. 715 – 752.

51. Sakka S. Sol–Gel technology as Reflected in the Journal of Sol–Gel Science and Technology // Journal of Sol–Gel Science and Technology. – 2003. – v.26. –P. 29 – 33.

52. Scmidt H., Jonschker S., Goedicke S., Menning M. The Sol–gel process as a basis technology for nanoparticle–dispersed Inorganic–organic composites. Journal of Sol–Gel Science and Technology. – 2000. – v.19. – P. 39 – 51.

53. Наноструктурированныематериалы / Подред. Р. Ханника, А. Хилл. – М.: Техносфера, – 2009.– 488 с.

54. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309с.

55. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии: учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: ИЦ Академия, 2006. – 240с.

56. Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Дроздова И.А., Кучаева С.К., Уголков В.Л, Гусаров В.В. Получение и термические превращения нанокристаллов в системе $LaPO_4$–$LuPO_4$–H_2O. // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35, № 4. – С. 568–574.

57. Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Mezentseva L.P., Osipov A.V., Ugolkov V.L., Gusarov V.V. Thermal behavior of $LaPO_4 \cdot nH_2O$ and $NdPO_4 \cdot nH_2O$ nanopowders. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2010. – V. 102, N 2. – P. 809–811.

58. Андреева О.В.. Обыкновенная Е.И., Нанопористые матрицы НПС-7 и НПС-17 – возможности использования в оптическом эксперименте. Наносистемы: физика, химия, математика. – 2010. – Т.1, №.1. – С. 37–53.

59. Богданова И.В., Ревина А.А., Магомедбеков Э.П. Синтез и оптические свойства биметаллических никель-палладиевых наночастиц в обратных мицеллах // Нанотехнологии: наука и производство. – 2009. – № 4(5). – С. 54–58.

60. Утехина А.Ю., Сергеев Г.Б. Органические наночастицы // Успехи химии. – 2011. – Т.80, в.3. – С.233–249.

61. Андриевский Р.А. Микро- и наноструктурный карбид бора: синтез, структура и свойства // Успехи химии. – 2012 г. – Т.80, в.6. – С.549–560.

62. Андриевский Р.А. Металлические нано-и микростекла: новые подходы в структурном материаловедении // Успехи физических наук. – 2013. – Т.183, в. 3. – С.277–285.

63. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т. 3, № 4. – С. 45–51.

64. Боголицын, К.Г. Перспективы применения сверхкритических флюидных технологий в химии растительного сырья // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2007. – Т.2, № 1. – С. 16–27.

65. Пожидаева О.В., Корытова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллического диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // Журнал общей химии, – 2002. – Т. 72, №6. – С.910–914.

66. Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер морфология и структура поршка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2010. – Т.1, №.1. – С.26–37.

67. Sayari, Jaroniec M., Pinnavaia T.J. Nanoporous Materials II (Studies in Surface Science and Catalysis), Elsevier Science, 2000. – 916p.

68. Нестеров А.А., Масуренков А.С., Каюров Е.В. Синтез фаз состава $PbNb_2O_6$ и $BaNb_2O_6$ с использованием активных прекурсоров // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, №3. – С.382 – 385.

69. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Карюков Е. В. / Низкотемпературный синтез фаз системы ЦТС и электрофизические свойства керамики на их основе // Журнал прикладной химии. – 2009. –Т. 83, в. 2. – С. 243 – 247.

70. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Карюков Е. В. / Перспектива нанотехнологий в производстве керамических наноматериалов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, в. 12. – С. 1949 – 1952.

71. Механохимический синтез в неорганической химии. / Под. Ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 264с.

72. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд., испр. – М.: Физматлит. – 2009. – 416 с.

73. Езикян В.И., Ерейская Г.П., Иванов В.В. Твердофазное взаимодействие диоксида марганца с гидроксидом лития // Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25, № 5. – С. 795–798.

74. Ерейская Г.П., Ходарев О.Н., Езикян В.И., Клайда В.Г. Механическая и водная активация реакции взаимодействия диоксида марганца с гидроксидом лития // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, №9. – С. 1127– 1130.

75. Ereiskaja G.P., Khodarev O.N., Esikjan V.I. Sintesis of lithium manganese spinel for lithium batteries. 7-th Int. Meeting Lithium Batteries, Boston. May, 10–15. 1994. Extend Abst. and Program.– Boston, 1994. – P.274–276.

76. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с

77. Конюхов Ю.В., Левина В.В., Рыжонков Д.И., Пузик И.И. Свойства наноразмерных порошков железа, полученных химико-металлургическим методом с применением поверхностно-активных веществ // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, № 5–6. – С. 158 – 163.

78. Рао Ч.Н.З., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1990. – 519с.

79. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, №3. – С. 203 – 216.

80. Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. – Л.: Наука, 1976. – 140с.

81. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов // Успехи химии.– 2004. – Т.73, № 9. – С. 974 – 998.

82. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. – М.:МГУ: Наука, 2006.– 400 с.

83. Андриевский Р. А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: ACADEMA, – 2005. – 192с.

84. Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ворсина И.А. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием // Успехи химии. – 2010. – Т.79, №3. – С. 218 – 232.

85. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джордималиева Г.И. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов // Успехи химии. – 2011 г. – Т.80, в.3. – С.272–315.

86. Лебухова Н.В., Макаревич К.С., Чигрин П.Г., Карпович Н.Ф. Морфология нанопластин MoO_3, полученных пиролизом различных органических комплексов молибдена // Российские нанотехнологии. – 2010. – т.5, № 11–12. –С. 111-119.

87. Товстун С.А., Разумов В.Ф. Получение наночастиц в обратных микроэмульсиях // Успехи химии. – 2011 г. – Т.80, в.10. – С.996–1013.

88. Запороцкова И.В. Нанотубулярные структуры: строение, свойства и перспективы // Нано– и микросистемная техника. – 2005. – № 10. – С. 7 – 18.

89. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат. – 1977. – 264с.

90. Nanomaterials: Sintesis, Properties and Applications / Edited by A.S. Edelstein, R.S. Cammarata. 2001.

91. Захаров А.Н., Майорова А.Ф., Ковба Н.Л., Быков М.А. Политермическое разложение соединения $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$, синтезированного в пустотах фотонного кристалла на основе SiO_2 // Журнал физической химии. – 2010. – Т.84, №3. – С. 538 – 544.

92. Запорожец М.А., Баранов Д.А., Катаева Н.А., Ходос И.И., Николайчик В.И., Авилов А.С., Губин С.П. Синтез кобальтсодержащих наночастиц термолизом формиата кобальта в углеводородном масле без стабилизирующих добавок // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54, №. 12 – С.570–574

93. Бабин В.Н., Белоусов Ю.А., Добрякова И.В., Некрасов Ю.С., Сыркин В.Г., Уэльский А.А. Термическая диссоциация карбонилов железа в условиях роста нитевидных кристаллов железа // Изв. АН Сер. хим. – 2004. –№9. – С. 1826 – 1836.

94. Сидоров Л.Н. Газовые кластеры и фуллерены // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №3. – С. 65–71.

95. Стеблевская Н.И., Медков М.А. Низкотемпературный экстракционно-пиролитический синтез наноразмерных композитов на основе оксидов металлов // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, № 1–2. – С.83–88.

96. Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Анализ процессов конденсации наночастиц из газовой фазы // ЖЭТФ. – 2008. – Т.134, в. 4. – С. 831 – 844.

97. Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н., Якимов Е.Е. Кононенко О.В., Фирсов А.А. Особенности газофазного синтеза из элементов наноструктурированного оксида цинка // Неорганические наноматериалы. – 2009. – Т. 45, № 11. – С. 1330 – 1336.

98. Чувыров А.Н., Гирфанова Ф.М., Куватов З.Ф. Мальцев И.С. Формирование нанокластеров в сверхтонких слоях нематических жидких кристаллах // Нанотехнологии.– 2008, № 4. – С. 21–25.

99. Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н., и др. Получение ориентированных массивов наностержней ZnO методом газофазного синтеза из элементов // Неорганические наноматериалы. – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 301–306.

100. Вылегжанина Н.Н. Миргородская А.Б., Панкратов В.А. Зуев Ю.Ф. Динамическая структура мицелл гименальных алкиламмонийных ПАВ // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72, № 2. – С. 162–170.

101. Kohlschutter V., Ehiers C. Versucher uber Kondensation von Metalldampfen // Zeitschr. Elektrochem. – 1912. – Bd. 18, № 16. – P.373 – 380.

102. Kohlschutter V., Noll N. Uber feine Metallzerteilungen // Zeitschr. Elektrochem. – 1912. – Bd. 18, № 18. – P.419 – 428.

103. Сыркин В.Г. CVD–метод. Химическая парофазная металлизация. – М.: Наука. – 2000. – 496с.

103. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. – Черноголовка: «Территория», 2003. – 368с.

104. Боровинская И.П., Баринова Т.В., Вершинникова В.И., Игнатьева Т.И., Чемагина Е.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультра– и нанорамерных порошков тугоплавких соединений // Нанотехнологии: наука и производство. – 2009. – № 4(5). – С. 69 – 75.

105. Бацанов С.С. Особенности твердофазных превращений, инициированных ударными волнами // Успехи химии. –2006. – Т.75, в.7. – С. 669 – 685.

106. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // Успехи химии. – 2007. – Т.76, в.4. – С. 375 – 397.

107. Адаменко Н.А., Агафонова Г.В., Казуров А.В., Нгуен Н.Х. Формирование наноструктуры при взрывной обработке полимерных композиций // Нанотехнологии.– 2008, № 4. – С. 33–39.

108. Компаниец В.З., Овсянников А.А., Полак Л.С. Теоретическая и прикладная химия плазмы. – М.: Наука, 1975. – 364с.

109. Карлов Н.В., Кириченко Н. А., Лукъянчук Б.С. Лазерная термохимия. – М.: Наука, 1992. – 296 с.

110. Физический энциклопедический словарь. М.: – Большая Российская энциклопедия, 1995. – 928 с.

111. Бойцова Т.Б., Горбунова В.В., Волкова Е.И. Фотохимический метод регулирования дисперсного состава наноструктур переходных металлов // Журнал общей химии. –2002. –Т.72, в.4. –С.688–703.

112. Гуренцов Е.В., Еремин А.В. Фотосинтез наночастиц // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, №5–6. – С. 97– 106.

113. Ионов Д.С., Сажников В.А., Алфимов М.В. Фотохимический метод получения наночастиц, нанополостей и нанопор а полимерных пленках // Российские нанотехнологии. – 2010. –Т.5, №7–8. –с.31–34.

114. Anh-TuanLe, HuyP.T., TranQuangHuy, PhungDaeCam, Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. // Фотохимический синтез наночастиц серебра, обладающих высокой антибактериальной активностью // Российские нанотехнологии. – 2010. –Т.5, №7–8. – С. 125–131.

115. Петрий О.А., Цирлина Г.А. Размерные эффекты в электрохимии. Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4.– С. 330 – 344

116. Нечипорук В.В. Эльгурт И.Л. Самоорганизация в электрохимических системах.– М.: Наука, 1992.– 168с.

117. Ерейская Г.П., Гончаров В.И., Кукоз Ф.И., Лозовская Т.А., Гайворонская Н.П. Изучение структуры продуктов анодного разрушения серебра в растворе КОН большими токами // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, в.8. – С. 1288 – 1291.

118. Ерейская Г.П., Езикян В.И., Ходарев О.Н. Филимонов Б.П., Иванов В.В. Электрохимическое и рентгенографическое исследование обратимости литиймарганцевых шпинелей в литиевых источниках тока с апротонным электролитом // Электрохимия. – 1992.– Т. 28, в.3.– С. 478–483.

119. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Сонохимический синтез неорганических материалов // Успехи химии. – 2007. –Т.76, №.2. –С.147 – 168.

120. Руденко О.В., Коробов А.И., Коршак Б.А., Лебедев-Степанов П.В., Молчанов С.П., Алфимов М.В. Самосборка ансамблей коллоидных частиц в акустическом поле // Российские нанотехнологии. – 2010. –Т.5, №7–8. – С. 63–65.

121. Лысов Д.В., Кузнецов Д.В., Юдин А.Г., Муратов Д.С. Левина В.В., Рыжонков Д.И. Использование ультразвуковых воздействий в процессах получения наноструктурированных порошков оксида никеля // Российские нанотехнологии. – 2010. –Т.5, №7–8. – С. 79–81.

122. Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.:в 2 т./ – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – Т.1. – 480с. – Т.2. – 888с.

123. Голубь А.С., Зайковский В.И., Лененко Н.Д., Дано М., Новиков Ю.Н. Синтез и исследование микроструктуры интеркалационных соединений дисульфида молибдена с азотсодержащими органическими молекулами. // Изв. АН, Сер. хим. – 2004. – № 9. – С. 1837 – 1845.

124. Афанасов И.М., Шорникова О.Н., Власов И.И., Коган Е. В., Селезнев А.Н., Авдеев В.В. Пористые углеродные материалы на основе терморасширенного графита // Неорганические материалы. – 2009. – Т.45, № 2. – С. 171 – 175.

125. Фенелонов В.Б., Пористый углерод. – Новосибирск: Институт катализа, 1995. – 518 с.

126. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. –781 с.

127. Szostak R. Molecular Sieves. – N.Y.: Van Nostrand Reinhol, 1989. –524 p.

128. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. –513 с.

129. Запороцкова И.В. Нанотубулярные структуры: строение, свойства и перспективы // Нано– и микросистемная техника. – 2005. – № 10. – С. 7 – 18.

130. Михайлов О.В. Самосборка металлмакроциклических соединений в нанореакторах на основе биополимер-иммобилизованных матричных систем // Российские нанотехнологии.– 2010.– Т.5, № 1–2.–С.43–51.

131. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Ляпина О.А. и др. Наночастицы TiO_2 в опаловой матрице // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, №11. – С. 1337– 1348.

132. Наноструктурированные материалы / Под ред. Р. Ханника, А. Хилл.– М.: Техносфера,– 2009.– 488 с.

133. Kang F., Zheng Y.-P., Wang H.-N., Nishi Y., Inagaki M. Effect of preparationconditions on the characteristics of exfoliated graphite // Carbon. –2002. – V.40. – P.1575–1581.

134. Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. Обзоры. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе // Изв. Академиинаук, сер. хим. – 2005. – Т.54, №8. –С. 1699–1716.

135. Liebau F. Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: definitions of terms, formula notation, and systematic classification // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003.– 58. – P.15–72.

136. Суздалев И.П. Размерные наноэффекты и межкластерные взаимодействия в наносистемах // Журнал общей химии. – 2002. – Т.72 (134), в.4. – С.591–610.

137. Смирнов В.М. Структурирование на наноуровне – путь к конструированию новых твердых веществ и материалов // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 12, в.4. – С. 633 – 651.

138. Цюрупа Н.П., Блинников З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. Сверхсшитый полистирол – первый нанопористый полимерный материал // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, № 9–10. – С. 109 – 117.

139. Суздалев И.П., Суздалев П.И. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров // Успехи химии. – 2006. – Т.75, № 8. – С. 715 – 752.

140. Штыкова Э.В., Дембо К.А., Волков В.В., Саид-Галиев Э.Е., Стаханов А.И., Хохлов А.Р. Формирование наночастиц серебра в матрице ПВП в среде сверхкритического CO_2: малоугловое рентгеновское рассеяние и моделирование // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, № 9. – С. 136 – 143.

141. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. – М.: Физматлит, 2005. – 232 с.

142. Волынский А.Л., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Бакеев Н.Ф. Нанокомпозиты на основе крейзованных материалов // Журнал общей химии. – 2002. – Т.72, в.4. – С. 575 – 590.

143. Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Нестерова Е.А., Музафаров А.М., Мешков И.Б., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Получение пленочных композитов на основе крейзованных полимеров и наночастиц силиказоля // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, №9–10. – С. 164 – 166.

144. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология: Учеб. пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. –325 с.

145. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Мажаев А.П. Основы криогенной технологии. – М.: Высшая школа, 1987. – 143с.

146. Мир материалов и технологий. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника / Сб. под ред. П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2006. – 152 с.

147. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокомпозиционных покрытий. Успехифизическихнаук. – 2009. – Т.179, №1. – С.35 –64.

148. Blacemore R. P. Magnetotactic bacteria // Science. – 975. –V.190. – P.337–339.

149. Вирусология: В 2 т. М.: Мир, 1989. Т.1. – 340с.

150. Д.И. Черничко, Г.Б.Хомутов. Образование организованных ансамблей наночастиц оксида железа в планарных комплексах молекул ДНК // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, №11. – С. 1379–1376.

151. Seeman N.S. DNK in a Material World // Nature. – 2003. –V. 421. – P. 427–431.

152. Евдокимов Ю.М., Салянов В.И., Семёнов С.В., Скуридин С.Г. Жидкокристаллические дисперсии и наноконструкции ДНК. М.: Радиотехника, 2008. – 296с.

153. Зенгер В. Принципы организации нуклеиновых кислот / Под ред. В.К. Вайнштейна. – М.: Мир. – 1987. – 584 с.

154. Биосенсоры: основы и приложения / Под ред. Э. Тернер, И. Карубе. Дж. Уилсон.– М.: Мир, 1992. 615с.

155. Химические сенсоры / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Научный мир. – 2000.

156. Zarzycki J. Past and Present of Sol–Gel Science and Technology // Jornal of Sol–Gel Science and Technology. – 1997. – v.8. – P. 17–22.

157. Вознесенский С.С., Галкина А.Н., Кульчин Ю.Н., Сергеев А.А. Наноструктурированные морские биоминералы – перспективный прототип для биомиметрического моделирования // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, № 1–2. – С. 126 – 133.

158. Кульчин Ю.Н., Багаев С.Н., Букин О.А., Вознесенский С.С., Дроздов А.Л., Зинин Ю.А., Нагорный И.Г., Пестряков Е.В., Трунов В.И. Фотонные кристаллы на основе природных биоминералов океанического происхождения // Письма в ЖФТ. – 2008. – Т. 34, №15. – С. 1 – 7.

159. Безносов С.Н., Пятибратов М.Г., Федоров О.В. Жгутики архей как матрицы для создания новых наноматериалов // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т4, № 5–6. – С. 144– 148.

160. Компаниец О.Н., Евдокимов Ю.М. Оптические биосенсоры генотоксикантов на основе наноконструкций ДНК и портативных дихрометров. Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №3. – С.329–334.

161. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: Наука. 1979. – 181с.

162. Терри А. Браун. Геномы / Пер. с англ. – М.–Ижевск: Институт комп. Исслед., 2011. – 944 с.

163. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976. – 391с.

164. Клаг У.С., Каммингс М.Р. Мир биологии и медицины.Основы генетики. М: Техносфера, 2007.–896с.

165. Виноградова О.А, Пышный Д.В. Принципы ДНК-архитектоники – конструирования нанообъектов на основе ДНК // Успехи химии. – 2012. –Т. 81, № 2. – С. 130–157.

166. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Пак А.Я., Евдокимов А.А. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы // Нанотехника. – 2009, №2, – С. 38–44.

167. Глик Б., Пастернак Дж. Молекулярная биотехнология: Принципы и применение.– М.: Мир, 2002. – 589 с.

168. Гудилин Е.А., Померанцева Е.А., Семененко Д.А., и др. Физико-химические и функциональные особенности металлооксидных нитевидных кристаллов // Изв. Академии наук. Серия хим. – 2008, №5. – С. 1023–1038.

169. Балакай В.И., Кудрявцева И.Д. Некоторые аспекты интенсификации электроосаждения металлов из электролитов-коллоидов // Известия ВУЗов. Сев.-Кав. Регион.– 2004. Спец. выпуск. – С.69–72.

Глава 9.
НАНОХИМИЯ УГЛЕРОДА

Углерод – один из наиболее распространенных элементов Вселенной (он занимает четвертое место после водорода, гелия и кислорода). Кроме того, это первый стабильный элемент, который возникает в процессе термоядерного синтеза. Известно, что звезды, относящиеся к красным гигантам, испускают в межзвездное пространство огромное количество углерода, и звездная пыль, вероятно, состоит из углеродных кластеров.

Ни один из элементов таблицы Д.И. Менделеева не обладает таким разнообразием свойств и практически бесконечным множеством химических соединений, которые присущи углероду. Структурные разновидности углерода обладают широким многообразием свойств. Они являются и эталоном прозрачности, и «абсолютно» черным телом; диа– и парамагнетиками; диэлектриками и металлами; полупроводниками и полуметаллами; сверхтвердыми и сверхмягкими материалами; теплоизоляторами и проводниками тепла, окислителями и восстановителями. Углерод как простое вещество, а также углеродсодержащие материалы являются традиционными объектами фундаментальных исследований. Они применяются в многочисленных технических процессах и устройствах [1–222].

Углерод – обладает уникальным свойством образовывать гомоцепи атомов различной конфигурации, поэтому число его соединений практически безгранично, а их изучение является предметом органической химии. Многочисленные соединения углерода входят в состав живого вещества.

9.1. Аллотропные формы углерода

Углерод как простое вещество проявляет многообразие форм существования, образует множество углеродных материалов, структура которых зависит от способов приготовления.

Углерод имеет многочисленные **аллотропные** формы (рис. 9.1– 9.126) [1–55]. Аллотропией принято называть полиморфизм простых веществ (полиморфизм – многообразие структурных форм сложного вещества).

Одним из принципов классификации форм углерода является тип гибридизации валентных орбиталей. Известно, что внешние валентные s– и p– электроны атомов углерода способны существовать в трех основных состояниях: sp^3–, sp^2–, sp–гибридизации и образовывать промежуточные (смешанные) состояния (рис. 9.1). sp^3–гибридизация присуща атомам углерода в алмазе и лонсдейлите, sp^2– гибридизация свойственна плоскому (двумерному) графену и графиту; sp– гибридизация проявляется у линейно–цепочечного (одномерного) карбина.

Между этими тремя основными типами гибридизации электронных орбиталей атома углерода имеется множество промежуточных форм с промежуточной степенью гибридизации sp^n ($2 < n < 3$). К ним относятся фуллерены, алмазно–графитовые гибриды и углеродные нанотрубки, наноконусы, наноторoиды, нанопена и др. (рис. 9.3–9.16).

Структуры с промежуточной степенью гибридизации sp^n ($1 < n < 3$) образуют моноциклы с количеством атомов углерода 18, 24, 30 и т.д. Предполагается, что именно «слияние» этих форм приводит к образованию новых полициклических структур, способных конденсироваться с образованием фуллеренов [22].

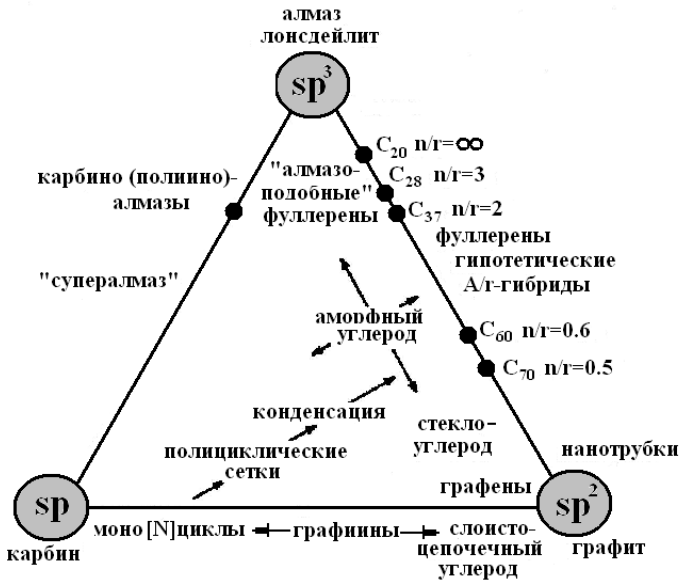


Рис. 9.1. Структурные разновидности углерода [4]

Фазовая диаграмма наиболее распространенных форм углерода представлена на рис. 9.2. На ней указаны области существования основных форм углерода.

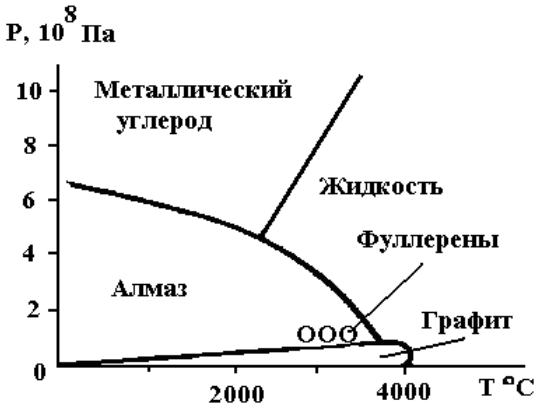


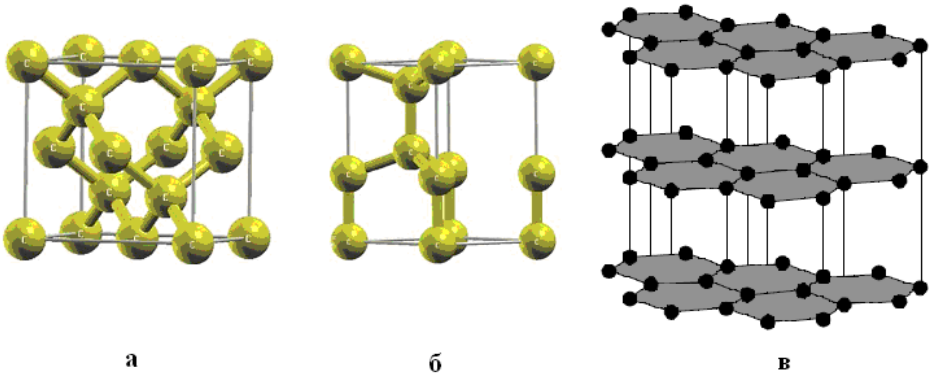
Рис. 9.2. P–T диаграмма углерода

На границе между алмазом и графитом при высоких температурах указана область образования фуллеренов и нанотрубок. Превращения аллотропных форм углерода происходят с изменением типа химической связи между атомами, степени заполнения пространства, координационного числа и, как следствие, – физических свойств.

sp^3	sp^2	sp	sp^{2+x}	sp^2
алмаз –	**графит** –	**карбин** –	**фуллерит** –	**нанотрубки**
↓	↓	↓	↓	↓
Fd3m	*P6₃/mmc*		*Fm3m*	
↓	↓	↓	↓	↓
3,52	2,26		1,72	
твердый	мягкий	твердый	твердый	твердые
изолятор	*проводник*		*полупроводники*	

Состояние sp^3-гибридизации характерно для алмаза и лонсдейлита. **Алмаз** имеет наиболее совершенную структуру, термодинамически устойчив при высоком давлении (рис. 9.3 а, б). Каждый атом углерода, находящийся в состоянии sp^3– гибридизации, связан с соседями прочными неполярными ковалентными связями, поэтому проявляет чрезвычайно высокую твердость. Межатомное расстояние в кубической кристаллической решет-

ке алмаза – 0.1544 нм. Алмаз существует в виде кубической и гексагональной аллотропных модификаций (гексагональную разновидность алмаза называют **лонсдейлитом**), а также четырех политипных форм.



а б в

Рис. 9.3. Пространственные решетки кубического (а), гексагонального алмаза (б), графита (в)

Природные алмазные кристаллы имеют октаэдрическую и более сложную форму; сростки, агрегаты состоят из отдельных кристаллов. Алмазы обладают блеском вследствие высокой светопреломляющей и светоотражающей способности. Ограненные по определенным законам алмазы называют бриллиантами (рис. 9.4). Плотность алмаза 3 – 3.5 г/см^3. Теплопроводность алмаза в 2 – 5 раз больше, чем у металлов. Температура плавления алмаза выше 4000^{o}C, однако, в вакууме он начинает на поверхности превращаться в графит при 1000 – 1200^{o}C. В струе кислорода алмаз горит голубым пламенем при 720^{o}C, а на воздухе – при 850^{o}C. Алмаз при обычных условиях химически инертен, не взаимодействует с кислотами и щелочами, не смачивается водой (поэтому капельки воды на поверхности алмаза–бриллианта имеют почти сферическую форму) (рис. 9.4). Эта особенность позволяет отличить алмаз от полудрагоценных камней в домашних условиях.

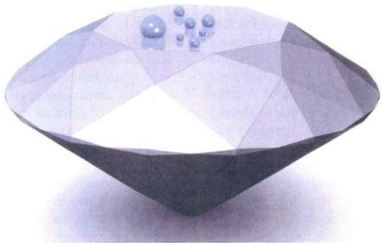


Рис. 9.4. Бриллиант с капельками воды

Алмаз проявляет чрезвычайно высокую твердость – самую высокую из всех природных веществ, лучший природный абразивный материал (алмаз царапает любые полудрагоценные камни, что также является его отличительным признаком). Поэтому алмазы незаменимые материалы современной обрабатывающей промышленности. С XIV века алмазные кристаллы использовались для резки и обработки стекла. Алмазами армируют буровые колонки – это основная область использования технических алмазов. Кроме того, алмазы используют в часовой промышленности и приборостроении в качестве подшипников, подвесок, призм и т.д. Используют алмазы в качестве абразивных и режущих материалов при обработке цветных и черных металлов, твердых сплавов. Их вставляют в алмазные отрезные и шлифовальные круги, резцы, сверла, фрезы, притиры, бруски, пасты, шкурки, надфили и т.п.

В наноразмерном диапазоне возможно образование икосаэдрических углеродных наночастиц (рис. 9.5), локальное окружение атомов углерода в которых такое же, как и в алмазе [32, 33]. В углеродных наночастицах обратимые структурные превращения икосаэдрических частиц в структуры с оболочечным строением могут происходить без обрыва связей и без нарушения их топологической целостности [32].

Из нефти Чехии ещё в 1933 г. выделены наименьшие по размеру алмазоподобные углеводородные молекулы–кластеры **даймондоиды** (рис. 9.5), у них внешние атомы углерода замкнуты на концах атомами водорода.

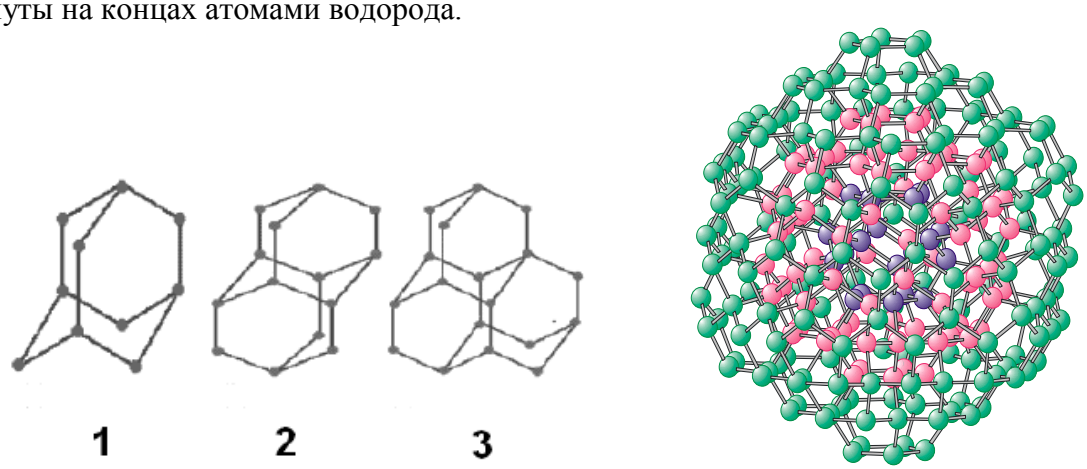


Рис. 9.5. Модели структур адамантана (1), диамантана (2), триамантана (3) и икосаэдрического наноалмаза [32]

Недавно синтезирована ещё одна sp^3–форма углерода, названная **суперкубаном** – C_8 [51]. Плотность этой модификации превышает плотность алмаза. Предположительно структура суперкубана аналогична структуре γ–кремния при высоком давлении. Длины связей в кубах такой структуры составляют 0.154 нм.

Получены монолитные **алмазоподобные нановолокнаи нанотрубки,** стенки которых имеют алмазоподобную монокристаллическую атомную структуру [1].

В состоянии sp^2– гибридизации углерод образует многочисленные аллотропы (рис. 9.6) и другие структуры различной (0D–3D) размерности, среди которых **графит** наиболее устойчивая и распространенная природная разновидность.

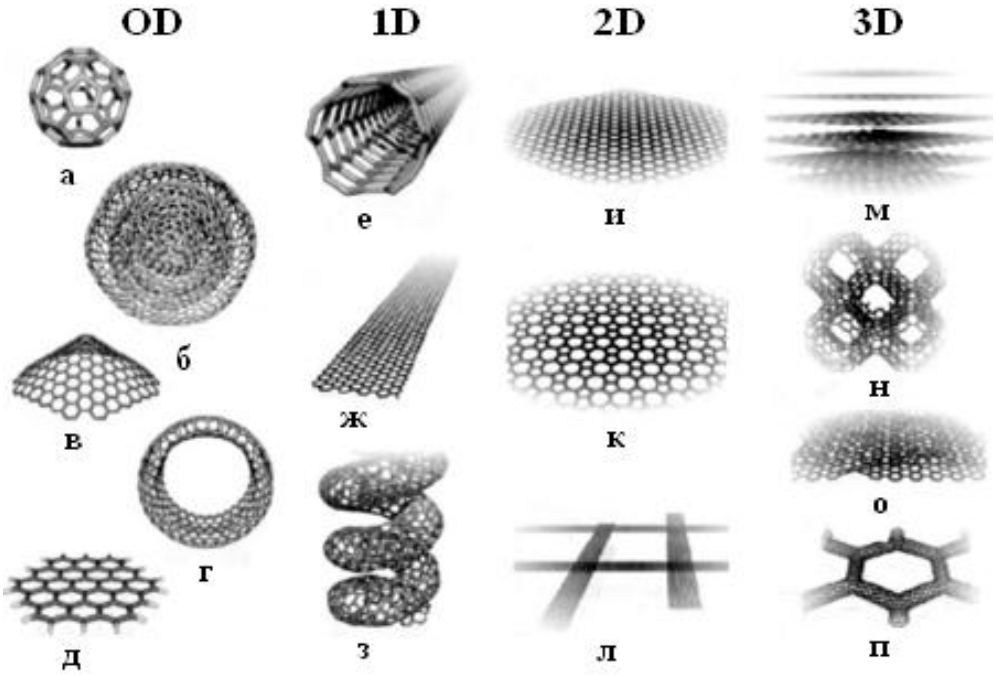


Рис. 9.6. Аллотропные формы углерода в состоянии sp^2– гибридизации:
Нульмерные структуры 0D :а – фуллерен, б – онион (луковица), в – наноконус (нанорожок), г – нанотороид, д– графеновая пластина; одномерные структуры 1D: е– нанотрубка, ж – графеновая нанолента, з – геликоидная нанотрубка; двумерные структуры 2D: и – графен, к – хэкелитовая сетка, л – 2D–решетка из графеновых лент; трехмерные структуры 3D: м – графит, н – шварцит, о – нанопена (структура из графеновых лент), п – решетка из нанотрубок [37]

Графит имеет кристаллическую гексагональную решетку (рис. 9.1.в), менее устойчива ромбоэдрическая структура. Известен кубический графит C_{24} [6, 23–29, 41, 42].

Атомы углерода в состоянии sp^2– гибридизации образуют параллельные плоскости – графеновые плоскости, состоящие из гексагонов (симметричных шестиугольников). Межатомное расстояние «углерод-углерод» в них равно 0.142 нм. Межслоевое расстояние в графите равно 0.335 нм, что почти в два с половиной раза больше, чем межатомное расстояние в плоскости слоя. Это указывает на относительно слабую связь между атомами углерода, принадлежащим различным слоям. Графеновые плоскости легко смещаются друг относительно друга, обусловливая «мягкость», смазочные, антифрикционные свойства материала. В структуре графита три валентных электрона углерода, sp^2–гибридные орбитали, образуют σ–связи в графеновой плоскости. Четвертый p_z–электрон от каждого атома углерода делокализован, участвует в образовании подвижного электронного π–облака между слоями графита, что обусловливает высокую тепло– и электропроводность вдоль слоев. В структуре графита по вертикали проецируются друг на друга атомы слоев, располагающиеся через один, поэтому структуру описывают с помощью гексагональной ячейки (a = 0.2456, и c = 0.696 нм), при этом не все атомы эквивалентны друг другу. Имеются другие кристаллические формы графита. Природный графит темно-серое или черное, жирное на ощупь кристаллическое вещество с металлическим блеском. Графит обладает высокой термостойкостью, его температура плавления выше4000^{o}C в инертной среде, при температуре 2000^{o}C он становится пластичным, а на воздухе начинает окисляться при 400^{o}C.

Используют графит в металлургии для изготовления плавильных тиглей и лодочек, труб, испарителей, кристаллизаторов, футеровочных плит, чехлов для термопар, в качестве противопригарной «присыпки» и смазки литейных форм. Он также служит для изготовления электродов и нагревательных элементов электрических печей, скользящих контактов для электрических машин, анодов и сеток в ртутных выпрямителях, самосмазывающихся подшипников и колец электромашин (в виде смеси с Al, Mg и Pb под названием «графаллой»), вкладышей для подшипников скольжения, втулок для поршневых штоков, уплотнительных колец для насосов и компрессоров, как смазка для нагретых частей машин и установок. Графит используют в атомной технике в виде блоков, втулок, колец в реакторах, как замедлитель тепловых нейтронов и конструкционный материал (для этих целей применяют чистый графит с содержанием примесей не более 0.2–1.0 %). В ракетной технике графит используют для изготовления сопел ракетных двигателей, деталей внешней и внутренней теплозащиты; в химическом машиностроении – для изготовления теплообменников, трубопроводов, запорной арматуры, деталей центробежных насосов, для работы с активными средами. Графит используют также как наполнитель пластмасс, компонент составов для изготовления стержней карандашей и получения алмазов.

Промышленность выпускает многочисленные виды графита для различных назначений – **пирографит, реакторный графит, пенографит, (рис. 9.7), стеклографит, терморасширенный графит, аэрогель.**

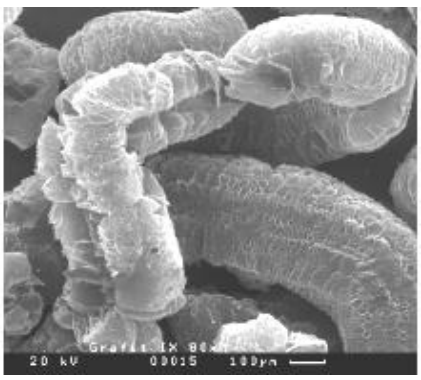


Рис. 9.7. Внешний вид фрагмента пенографита [41]

Плотность графита 2.09 – 2.26 г/см^3, а графитового аэрогеля – 0.1 – 0.6 г/см^3.

Известно множество разновидностей углеродных **саж** (технический углерод), представляющих собой высокодисперсные графитоподобные частицы.

В 2004 г. удалось выделить одноатомный графитовый слой **графен** – новую аллотропную форму углерода в состоянии sp^2– гибридизации (рис. 9.8), проявляющую особые отличительные свойства (подробней см. раздел 9.3). Кроме гексагональной сетки графена имеется множество других углеродных сеток, состоящих из сопряженных фигур с равными ребрами – квадратов, пентагонов, гексагонов, гептагонов, подобные структуры названы **хэкелитами** [169].

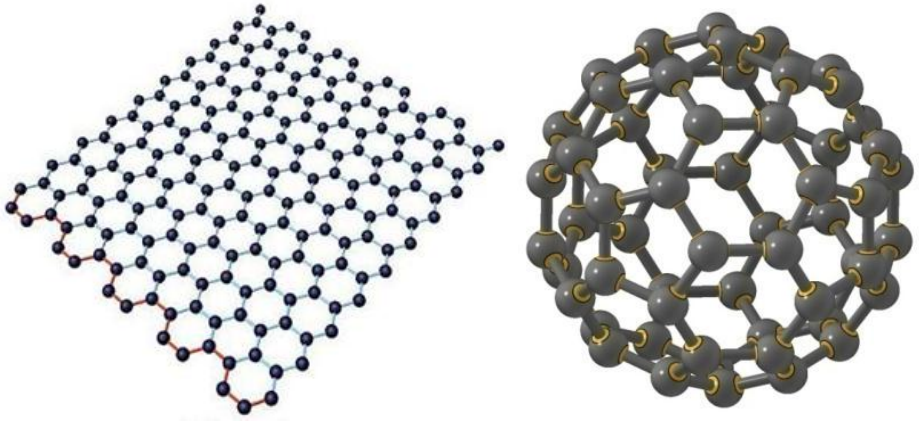


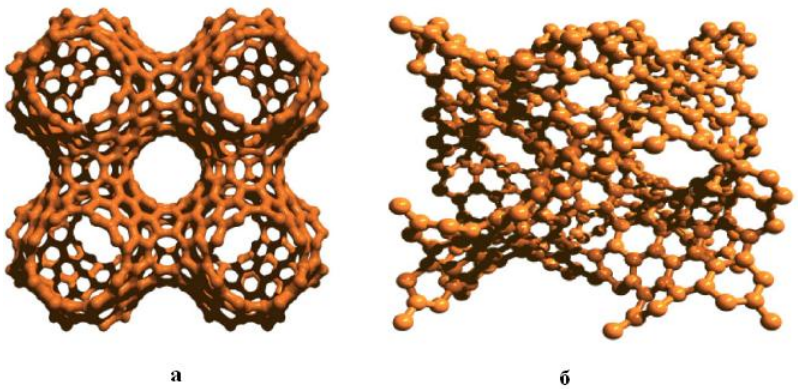
Рис. 9.8. Модель строения плоского графена и сферического фуллерена C_{60}

Фуллерены – сферические молекулы углерода (рис. 1.5, 2.5, 4.18 а,б; 4.20 в; 9.8), новая форма существования углерода – одно из важнейших открытий в науке XX столетия (подробней см. раздел 9.4). Фуллерены при конденсации образуют полимерные (квазиодномерные, 1D), пленочные (слоевые, 2D), или кристаллические (трехмерные, 3D) структуры **фуллерита** (подробней см. раздел 9.4).

Фуллерены под действием электронного луча трансформируются в многослойные «луковичные» структуры – **онионы** (рис. 1.9, 4.38, 4.39) [53, 54, 95–97, 160, 167].

Обнаружены **наноцветы** – сферы диаметром 200–600 нм, составленные из множества графитоподобных чешуек (лепестков), толщиной < 5 нм каждая, сшитые между собой определенным образом [1].

Углерод может существовать и в форме, имеющей отрицательную гауссову кривизну поверхности. Эта разновидность структур углерода названа **шварцитами** (рис. 4.6, 4.9, 9.9) [41–50]. Отрицательная кривизна возникает, если в структуре вещества имеются семиугольники, восьмиугольники и т.д. из углеродных атомов. Расчеты показывают, что эти материалы должны быть полупроводниками и металлами [49, 50].

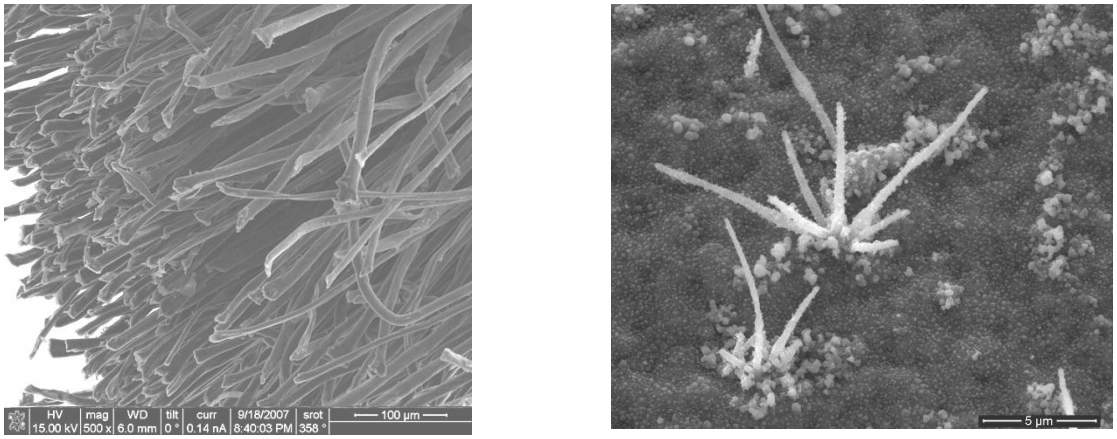


а б

Рис. 9.9. Шварциты – аллотропные модификации углерода с отрицательной кривизной поверхности.
Четыре кубические ячейки шварцита типа P (primitive) с октагональными и гексагональными кольцами углерода (а), одна кубическая ячейка шварцита типа G (gyroid) с октагональными и гексагональными кольцами углерода (б) [48]

Недавно было сообщение о синтезе структуры подобной шварциту [45]. У шварцитов, как и у цеолитов, имеются полости и каналы (рис. 9.9, 5.6, 8.26,), которые могут играть роль молекулярных сит. Ожидается, что эти структуры будут важны для фотоники. Кубическая элементарная ячейка шварцита содержит 216 атомов углерода [45, 47].

Нанотрубки– цилиндрическая аллотропная разновидность углерода (рис. 1.8, 4.12, 9.10). Нанотрубки принято относить к нитевидным углеродным структурам, т.е. к образованиям, длина которых превышает диаметр в 100 раз и более. К нитевидным структурам относят также нановолокна, наностержни, наноусы (рис. 9.10) и другие образования. Бездефектные углеродные нанотрубки представляют собой цилиндрические структуры из свернутых графеновых плоскостей атомов углерода, которые расположены по углам правильных сочлененных шестиугольников (подробней см. раздел 9.5).



а) б)

Рис. 9.10. Массив углеродных нанотрубок (а), углеродные наноусы (б) [55]

Композиции углеродных фуллеренов в нанотрубках названы пиподами (рис. 9.11а)

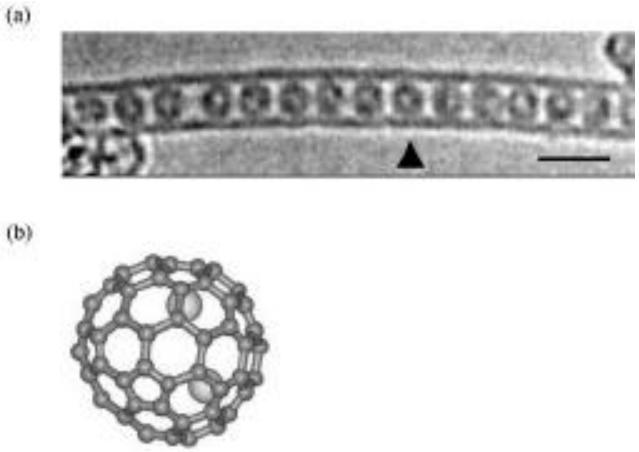


Рис. 9.11. Изображение фуллеренов в однослойной углеродной нанотрубке $(Sc_2@C_{84})_n$@ОУНТ (а), высокоразрешающая трансмиссионная электронная микроскопия, метка 2 нм; и модель фуллерена с внедренными во внутреннюю полость атомами (b) [74]

В процессе синтеза получаются устойчивые композиционные наноструктуры 0D+1D – **нанопочки** – нанотрубки, покрытые с внешней стороны малыми C_{42}, C_{60} фуллеренами [123]. Квазитубулярные **нанобусы** (жемчужное ожерелье) образованы линейным соединением малых C_n (n< 60) фуллеренов. Синтезированы и исследованы тороидальные углеродные наноструктуры [156–159].

Расчетным путем установлена возможность устойчивого существования **кольчугоподобных одно–, двух– и трехмерных структур** из углеродных **наноколец** [32]. Вероятный

путь синтеза таких структурных разновидностей углерода – сборка из фрагментов карбиновых цепочек длиной от 18 до 24 атомов (рис. 9.12).

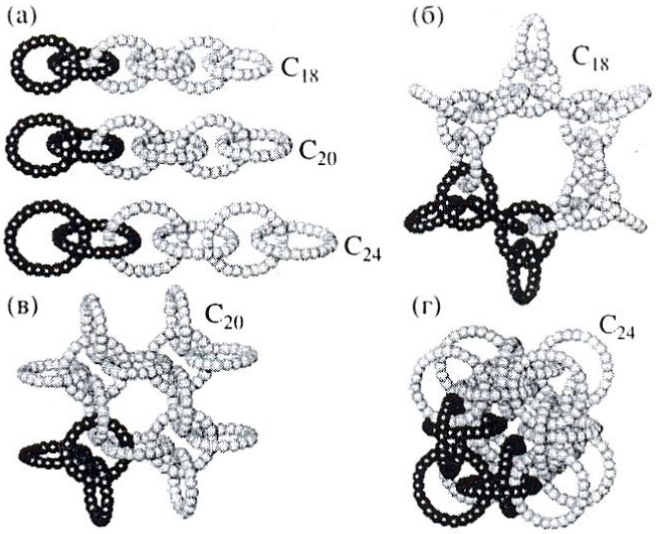


Рис. 9.12. Одно–, двух– и трехмерные структуры из углеродных наноколец:
а) фрагмент цепей из углеродных наноколец C_{18}, C_{20}, C_{24}; б) фрагмент плоскости из трехсвязных наноколец C_{18}; в) фрагмент плоскости из четырехсвязных наноколец C_{20}; г) фрагмент объемной структуры из четырех связных наноколец C_{24} (выделены элементарные ячейки) [52]

Возможно подобные структуры в недалеком будущем пополнят семейство аллотропных разновидностей углерода.

Кроме кристаллических форм существуют и аморфные модификации углерода. **Аморфный углерод** сопутствует графиту и получается при длительном размоле графита. Так после 15 часов размола графита в мельнице получается аморфный углерод с высокой внутренней поверхностью ~335 $м^2/г$ (его отличает размытое гало на рентгенограмме). Различают аморфную (a–C) и тетраэдрическую (ta–C) фазы аморфного углерода, а так же их гидрированные формы [1].

Стеклоуглерод– аморфный углерод, смешанная форма с преобладанием sp^2–гибридизации. Он получается путем высокотемпературной дегазации фенолформальдегидных смол. Его плотность равна 1.48 $г/см^3$. Предполагается, что структура стеклоуглерода представляет собой нерегулярные области-кластеры графито-полииновых форм.

Углеродные усы толщиной ~ 1–5 мкм и длиной несколько сантиметров образуются при дуговом разряде между графитовыми электродами (рис. 9.10). Усы состоят из атомных слоев графита, скрученных в рулон. Они обладают бездефектной кристаллической структурой, высокой электропроводностью и большим модулем упругости.

Углеродные волокна образованы узкими длинными лентами из плоскостей графита, расположенными преимущественно вдоль волокон, что предопределяет высокую прочность получающегося материала. Это свойство сохраняется независимо от способа синтеза волокон и исходных материалов. Однако способ приготовления влияет на морфологию поперечного сечения, отражающую взаимную ориентацию графитовых лент. Природные углеродные волокна, как правило, имеют концентрическую или радиальную структуру сечения (рис. 9.13).

Волокна, выращенные из газовой фазы, имеют морфологию типа «луковой кожицы» или кольцевой структуры дерева. В результате отжига при температурах до 3000°C внешняя поверхность образца может приобретать огранку. Эти ограненные волокна оказываются наиболее близкими по свойствам и структуре к кристаллическому графиту. Их толщина варьируется от нескольких десятков нанометров до 100 мкм. Вдоль оси волокна имеется полая сердцевина, т.е. канал. Выращенные из газовой фазы волокна с микронным диаметром и длиной около 30 см – близкий аналог углеродных нанотрубок с нанометровым диаметром.

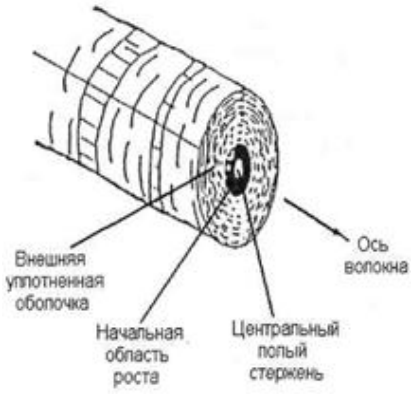


Рис. 9.13. Строение природного углеродного волокна

Получено и используется в промышленности множество видов углеродных **саж**, представляющих собой высокодисперсные графитоподобные частицы [4, 17, 29].

В состоянии *sp*– гибридизации известны две аллотропные разновидности с линейным расположением атомов углерода – к**арбин (полиин) и поликумулен**. В структуре полиина $[–C \equiv C–]_n$ $(10 < n < 17)$ чередуются тройные и одинарные связи, а в структуре поликумулена $[= C = C =]_n$ наблюдаются двойные связи между атомами углерода (рис. 9.12).

Карбин представляет собой серебряно-белый материал, имеющий две гексагональных разновидности (α– и β–карбин), чаоит и несколько политипных форм, не имеющих названий, а просто обозначаемых порядковыми номерами при углероде, например CVI, CVIII–XII. Политипы карбина различаются длиной линейных цепочек углерода, которые в некоторых случаях зависят от температуры образования. Карбин впервые получен советскими химиками В. В. Коршаком, А. М. Сладковым, В. И. Касаточкиным и Ю. П. Кудрявцевым в начале 60-х гг. в институте элементоорганических соединений АН СССР. Карбин можно рассматривать как аналог полиацетилена. По твердости карбин занимает промежуточное место между алмазом и графитом. Линейное строение молекул карбина приводит к образованию волокнистых структур. Строгих однозначных доказательств строения карбина до сих пор нет. Поэтому термин «карбин» не включен в список терминов, рекомендованных IUPAC [16]. Нанокарбиновые нити, заплетенные в углеродные «косы», получают экспериментально и, как ожидается, они найдут практическое применение как уникальные материалы для «ткацких» изделий [52].

9.2. Наноалмазы

Минерал алмаз известен людям уже около 5 тысячелетий[1], однако он до сих пор привлекает пристальное внимание ученых, технологов, ювелиров[2] [1–4, 6, 29–34]. Название алмаз произошло от искаженного греческого $\alpha\delta\alpha\mu\alpha\xi$ (адамас) – неодолимый, несокрушимый.

---

[1]В Древней Индии считали, что алмазы образованы из «пяти начал природы» – земли, воды, неба, воздуха, и энергии. «Алмаз укрощает ярость и сластолюбие, дает воздержание и целомудрие… Пристальное созерцание прозрачного бриллианта разгоняет хандру, снимает с глаз мрачную завесу, делает человека проницательнее и настраивает его на веселый лад…» Считалось, что из двух враждующих сторон победит та, у которой алмаз больше.

[2] Природные алмазы редко бесцветны, обычно у них наблюдается какой-либо оттенок. Встречаются интенсивно окрашенные алмазы желтого, оранжевого, зеленого, голубого, синего, розового, коричневого, серого и черного цветов. Знаменитые алмазы мира – «Куллинан» 605 г, «Эксцельсиор» 194.5 г, «Великий Могол» 158.3 г Добыча природных алмазов ведется в Индии, Бразилии, Индонезии, в Австралии, в Южной Африке. Наиболее крупные алмазодобывающие страны – Заир, ЮАР, Ангола, Намибия, Гана, Сьерра-Леоне. Первый алмаз на Сибирской платформе найден в 1948 г. С.Н. Соколовым. Потом открыты коренные месторождения алмазов (алмазные трубки) в Якутии, и сейчас Россия является страной производителем алмазов. Ограненные особым способом алмазы–бриллианты используют в ювелирной промышленности для различных украшений.

Среди природных алмазов выделяют **баллас** (мелкие шаровидные агрегаты радиально-лучистого строения), **борт** (сростки мелких черных зерен), **карбонадо** (скрытокристаллические непрозрачные образования),

Наноалмазы встречаются в сырых нефтях Техаса (их содержание составляет 50–500, до 2000 микрограмм на грамм нефти), а также в асфальтенах. Алмаз при обычных условиях химически инертен, не взаимодействует с кислотами и щелочами, не смачивается водой. При температурах выше 600–700°С алмаз может окисляться кислородом, CO_2, NO, водяным паром.

Твердость алмаза – 10 по шкале Мооса, модуль упругости 93175–98648 МПа (у карбида бора около 294180, у карбида кремния 357919 МПа). Если принять абразивную способность алмаза за единицу, то абразивная способность карбида бора составит 0.5–0.6, а карбида кремния 0.2–0.3. Прочность на разрыв 7746740 МПа [36]. Коэффициент сжатия и модуль сжимаемости в 4 раза меньше, чем у железа. Алмаз имеет теплопроводность в 2–5 раз больше, чем у металлов. Температура плавления алмаза выше 4000°С (углеродные материалы самые тугоплавкие, поэтому проблема определения температур фазовых превращений в них пока не решена [24]). В вакууме алмаз начинает по поверхности превращаться в графит при 1000–1200°С. В струе кислорода алмаз горит голубым пламенем при 720°С, а на воздухе – при 850°С.

Алмаз кристаллизуется в гексаоктаэдрическом классе симметрии кубической сингонии. Каждый атом углерода в состоянии sp^3– гибридизации связан с соседями прочными неполярными ковалентными связями, поэтому он самый твердый среди других аллотропных модификаций углерода и всех природных веществ.

Энергия связи атомов углерода в кристаллической структуре алмаза очень велика и составляет – 1436 кДж/моль [30]. Поэтому алмаз проявляет чрезвычайно высокую твердость – самую высокую из всех природных веществ.

9.2.1. Синтез наноалмазов

Многие годы усилия физиков и химиков были направлены как на поиски природных месторождений алмазов, так и на синтез в искусственных условиях. Искусственные алмазы имеют малые размеры по сравнению с природными (~ 1–3 мм), однако по механическим свойствам не уступают природным и поэтому в настоящее время более 80% алмазов, используемых в промышленности, синтетические. Для их получения используют различные исходные материалы (преимущественно графит), высокую температуру и давление, стоимость синтетических алмазов очень велика.

Методы синтеза алмазов и наноалмазов весьма разнообразны [7, 8, 21–33]. Первоначально использовали способ получения алмазов путем кристаллизации (под влиянием ориентирующих поверхностных сил) паров углерода на поверхности затравочного алмазного кристалла – **химическая кристаллизация из газовой фазы** [28]. Наращивание алмаза на затравки пиролизом простых газообразных соединений углерода (например, метана и его галогенпроизводных, CO) позволяло за ~ 200 часов синтеза при 900–1000°С получать пленки толщиной 20 нм.

Метод химических транспортных реакций в системе графит (2000°С) – водород – алмаз (1000°С) позволяет получить пленки алмаза на грани (111) природного алмаза со скоростью 1 мкм/ч. На производстве используют его многочисленные вариации. Обычно синтезируют мелкие алмазы размерами не более нескольких миллиметров, большую долю среди них занимают кристаллы нанодиапазона. Как показали исследования, наноалмазы получить значительно легче и дешевле, а механические свойства у них также высоки, как и у более крупных синтетических образцов.

Разработаны другие способы получения синтетических алмазов [16, 21, 22, 26–29, 31]:

– самосборка атомов углерода при высоких температурах в газовой фазе (в этих условиях могут образоваться одновременно наночастицы графита, наноалмазы, фуллерены, онионы и нанотрубки);

астроблемные (мелкие скрытокристаллические текстурированные агрегаты, содержащие незначительное количество лонсдейлита) и **метиоритные** (серные скрытокристаллические образования, содержащие до 30% лонсдейлита).

– детонационный синтез;
– воздействием ударных волн на углеродные онионы;
– нуклеация на поверхностях;
Известны способы формирование наноалмазов под действием излучения:
– нуклеация особого аморфного углерода на поверхности матрицы Si;
– бомбардировка частиц карборунда SiC ионами углерода;
– облучение графита ионами;
– электронная конверсия онионов (рис. 1.9, 4.38).
На рис. 9.14 изображены кристаллы алмаза, выращенные из газовой фазы при 1000°С.

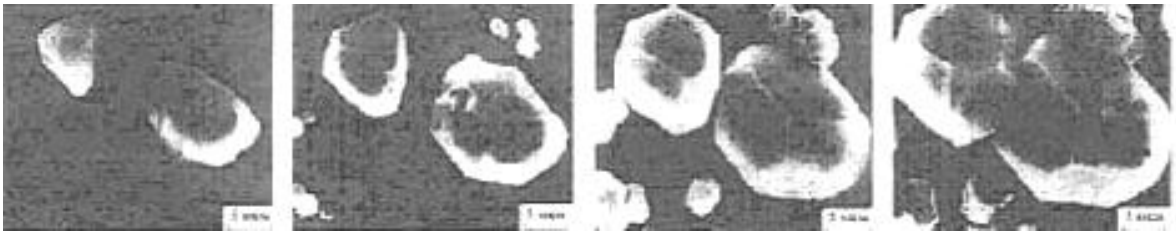


Рис.9.14. Алмазы после начала наращивания затравочных кристаллов алмаза на медной подложке: а) 0 мин, б) 15 мин, в) 30 мин, г) 60 мин [26]

Синтезированы одномерные наноалмазы – нанопрутки диаметром 40–60 нм. Алмазные наноусы были получены при комнатной температуре и атмосферном давлении на алмазном темплате в атмосфере метана или ацетилена[1].

Наноалмазные порошки, полученные обработкой пирографита, имеют бимодальное распределение частиц по размерам: 1– 4 нм и 10– 160 нм.

Детонационный синтез – один из наиболее эффективных методов получения искусственных алмазов [21]. При взрыве детонационных веществ были обнаружены мельчайшие наноалмазы (НА). Исследование их свойств показало, что они могут быть эффективно использованы в промышленности наряду с известными синтетическими алмазами, но дешевле последних в несколько десятков раз. Использование детонационного метода получения наноалмазов позволяет решить проблему утилизации взрывчатых веществ в военной промышленности в связи с сокращением вооружений, и одновременно получить новые наноматериалы для обрабатывающей промышленности.

При детонации создаются условия существования жидкого углерода (температура 3700–4500 К и давление 18–35 ГПа). Процесс образования НА происходит предположительно, в три стадии:

– конденсация углерода в зоне реакции с образованием первичных кластеров (d< 1 нм);
– взаимодействие кластеров (жидкокапельная коалесценция) с образование нанокапель;
– кристаллизация нанокапель с образованием НА (при условии достаточного времени их охлаждения турбулентными потоками продуктов детонации или аморфизация нанокапель и кластеров с образованием свободной и связанной сажи) и алмазосодержащей шихты (АШ). Этот процесс происходит при адиабатическом расширении в области давлений P = 16.5 – 10 ГПа и температур T = 3400 – 2900 К.

Для оптимальных режимов детонации необходимо использовать взрывчатые вещества с минимальной пористостью и наиболее совершенной кристаллической структурой. Дисперсность НА зависит преимущественно от природы взрывчатого вещества – источника углерода.

Основные закономерности детонационного синтеза. Первостепенное значение в синтезе НА имеет конструкция взрывной камеры (на каждый килограмм взрывчатых веществ необходимо от 1 до 4 $м^3$ объема камеры). Стенки камеры выполняют из многослойной стальной ленты или из стеклопластика (с расчетом оптимальной производительности и чистоты НА, простоты и безопасности работы с взрывчатыми веществами).

[1] Открытие СССР № 73 1967 г. [16].

Для синтеза НА можно использовать различные индивидуальные взрывчатые веществаи их смеси. Тип взрывчатых веществ определяет детонационные характеристики и состав продуктов детонации. Скорость падения температуры при адиабатическом расширении продуктов также зависит от вида взрывчатых веществ, состояния поверхности и геометрии заряда, от атмосферы взрывной камеры. Основные параметры, влияющие на конечную температуру и скорость ее установления (а, следовательно, и на выход НА), – теплоемкость среды, ее количество и химическая активность. Увеличение объема газа, его начального давления и теплоемкости во взрывной камере способствуют эффективному снижению остаточной температуры и повышению выхода НА. Увеличение отношения массы заряда взрывчатых веществ к массе среды, в которой осуществляется подрыв заряда, приводит к увеличению выхода НА. На выход НА оказывает влияние место инициирования взрыва, форма заряда (эффективнее цилиндр, затем диск и шар).

Наибольшую эффективность при синтезе НА проявляет тринитротолуол в смеси с гексогеном. Методом меченых атомов углерода доказано формирование НА из тротила, присутствие других веществ (гексогена, октогена) не столь важно. Синтез НА проводят в среде собственных продуктов детонации, в среде инертных газов, в водной или ледяной оболочке. В последнем случае растет выход НА вследствие увеличения времени действия давления в области стабильности алмаза.

Реальный выход НА в промышленных условиях достигает ~ 14 %.

Технология производства НА включает детонационный синтез, химическую очистку и отмывку НА от примесей продуктов детонации и коррозии взрывной камеры, а также улавливание и утилизацию кислотных паров и газов, подготовку и рециклизацию азотной кислоты, водоподготовку.

На рис. 9.15 представлена схема промышленной установки детонационного синтеза наноалмазов. Промышленный детонационный синтез проводят, как правило, периодически, каждый раз вручную загружая заряд взрывчатых веществ (снабженный электрическим (или лазерным) капсюлем-детонатором) через верхний люк герметически закрываемой взрывной камеры. Синтезированную алмазную шихту (твердый продукт синтеза) подвергают очистке обработкой азотной кислотой или смесью кислот с нагреванием. При длительном травлении алмазной шихты (до 100 часов) в жестких условиях растворяются неуглеродные примеси и частично поверхностный графитированный слой [21]. В детонационной волне в ограниченном объеме происходит полный распад молекул взрывчатого вещества (смеси тротил–гексоген) на атомы. Образовавшиеся атомы углерода конденсируются в аморфную углеродную фазу (за счет диффузии в сочетании с жидкокапельной коалесцецией), затем частицы аморфного углерода претерпевают фазовый переход в алмаз. В диапазоне давлений 17–23 МПа полнота превращения достигает 100% за время 0.2–0.5 мкс ($1 \cdot 10^{-6}$ с).

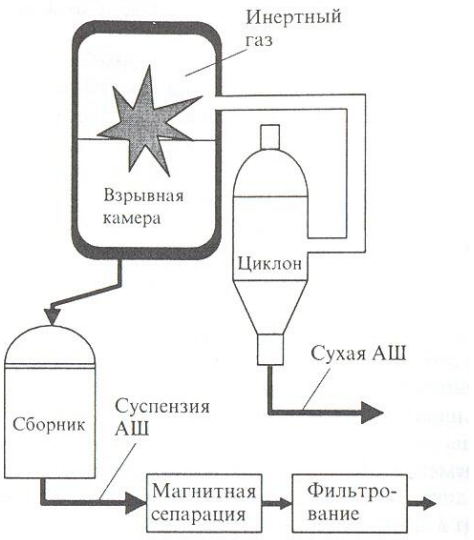
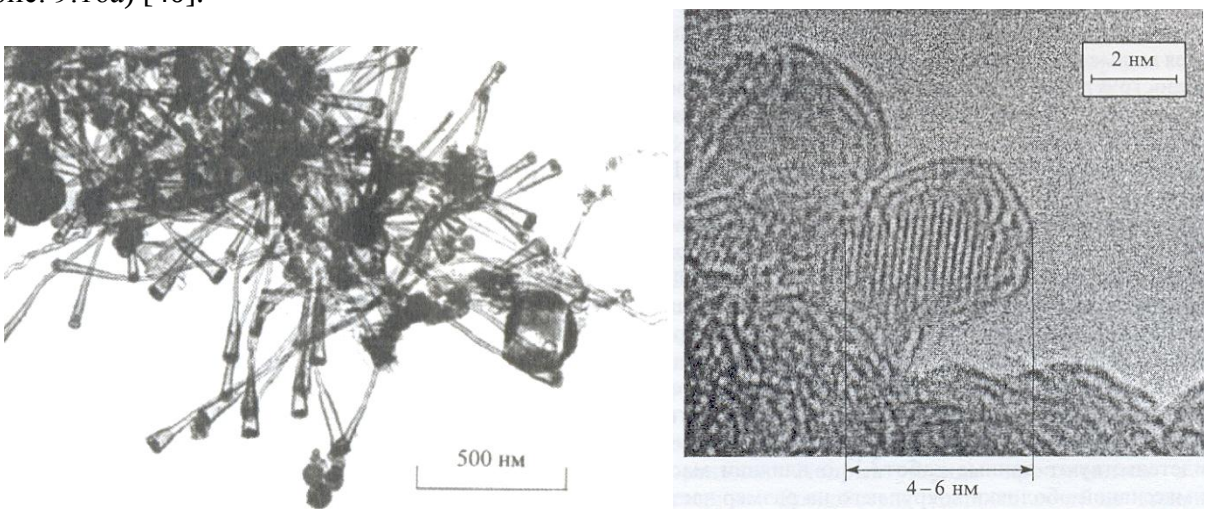


Рис. 9.15. Схема промышленного детонационного синтеза алмазов [21]

Далее образовавшаяся фаза алмаза подвергается неоднократному воздействию отраженных ударных волн, температура НА повышается. Термодинамическое состояние продуктов детонации соответствует области устойчивости графита, поэтому происходит частичная поверхностная графитизация НА.

Следует отметить, что при взрыве быстрое действие ударной волны, мгновенный рост давления, плотности и температуры создают условия для формирования не только наноалмазов, но и других углеродных наночастиц, нанотрубок, сферических наночастиц (рис. 9.16а) [40].



а) б)

Рис. 9.16. Углеродные наноалмазы, нанотрубки и сферические наночастицы, полученные детонационным методом при разном увеличении [40]

Взрывной синтез (детонацией 2,4,6-триазидотриазина) позволяет получить нанотрубки с рекордно большим внутренним диаметром – 80–120 нм. Как видно из рисунка 9.16, нанотрубки имеют не строго цилиндрическую, а расширяющуюся, остроконическую форму.

Детонационные наноалмазы имеют сложное трехслойное строение (рис. 9.16):

– **алмазное ядро**размером 4–6 нм содержит 70 – 90 % атомов углерода;

– **промежуточный** (переходный) рентгеноаморфный слой, содержащий 10–30 % атомов углерода;

– **поверхностный слой**, включает кроме атомов углерода и атомы других элементов, содержавшихся в исходных веществах синтеза и образующих различные функциональные группы на поверхности наноалмаза.

Алмазное ядро имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку с пространственной группой Fd3m.

Структура переходного слоя очищенных НА весьма неоднородна. Внутренняя сфера переходной оболочки, непосредственно примыкающей к алмазному ядру, состоит из онионных слоев, а внешняя содержит графитоподобные слои. Это связано, вероятно, с незавершенной перестройкой углеродных атомов в условиях синтеза.

Округлые и октаэдрические частицы НА размером 4.2 нм содержат ~ 7000 атомов углерода, а количество поверхностных атомов составляет ~ 1000 или ~ 15 % от их общего числа (рис. 9.16б). Детонационные НА в некоторых условиях достигают 200 – 300 нм. НА – это полидисперсный светло-серый порошок с насыпной плотностью ~ 0.5 г·см$^{-3}$, состоящий и существующий только из агрегатов размером от одного до сотен мкм и содержащий несгораемые примеси и окисляемый углерод. Возможны и другие наноалмазные структуры [32, 33].

При нагревании НА в инертной атмосфере от 720 до 1400 К происходит фазовый переход алмаз–графит. Графитовая фаза зарождается при температурах выше 1200 К (по данным рентгенографического анализа). Структурный фазовый переход алмаз–графит при

отжиге начинается с поверхности кластеров, графитовая фаза зарождается в виде эквидистантных графитовых нанопластинок. По результатам электронномикроскопических исследований уменьшение размеров алмазного ядра и образование внешними атомами углерода луковичной или онионной структуры начинается при 1300 К.

Интересно отметить, что **графитизация алмаза** происходит по-разному в зависимости от размеров НА. Так отжиг НА размерами 2–5 нм дает луковичноподобный углерод, а отжиг синтетических алмазов (СА) размерами несколько мкм приводит к закрытым изогнутым графитоподобным структурам – нанотрубкам, спиралям и т.д., имеющим характерные черты самосборки. Графитизация при низких температурах характеризуется неполным отделением атомов углерода от алмазной поверхности и внешние плоскости (грани) алмаза постепенно трансформируются в плоскости графита. При высокой температуре (температура Дебая для алмаза 1910 К служит границей между этими областями) характерно отделение единичных атомов от поверхности алмаза, причем эта стадия является лимитирующей в процессе графитизации.

Частицы НА имеют большую удельную поверхность, поэтому поверхностные группы существенно влияют на их физические и химические свойства. Некоторые физические свойства детонационных НА близки свойствам синтетических алмазов, полученных другими методами (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Сравнительные характеристики наноалмазов

Характеристика, свойство	Детонационные наноалмазы	Синтетические алмазы
Фазовый состав	ГЦК, а = 0.3565 нм	ГЦК, а =0.3567нм
Пикнометрическая плотность, г·см$^{-3}$	3.30	3.51
Размеры частиц, нм	4–15	30–2000
Удельная поверхность, м^2·г$^{-1}$	200–450	13.5
Количество несгораемых примесей, мас.%	< 1.5	< 0.2
Количество летучих примесей, мас. %	10–12	1–2
Температура начала интенсивного окисления на воздухе, К	800	780
Температура начала графитизации в вакууме, К	960–1000	900
Электросопротивление, Ом·м	$7.7\cdot10^9$	$1\cdot10^{10}$
Удельная магнитная восприимчивость, $\chi\cdot10^8$ м^3·кг$^{-1}$	< 1.0	0.5
Поверхностные функциональные группы	OH, C=O, HCO_2, NH_2	OH, C=O, HCO_2

Найденные на Земле наноалмазы метеоритного происхождения проявляют свойства подобные синтетическим.

9.3. Графен

Графит известен человечеству с древних времен, а его слоистое строение ученые установили с первых дней появления рентгеновской кристаллографии, около ста лет тому назад. Изолированные монослои графена можно обнаружить в любом росчерке карандаша, если рассматривать их с помощью оптического микроскопа. Можно сказать, что на протяжении многих веков графен был перед нашими глазами, но никто не знал, что же это такое [37, 56–72, 103].

В 1859 г британский химик Б. Броди (B.Brodie) наблюдал суспензию крошечных кристалликов оксидов графена, т.е. графеновые листы, плотно покрытые гидроксильными и эпоксидными группами. Броди считал, что открыл «графон», новую форму углерода с молекулярным весом 33 [58].

В 1948 г. Дж. Руесс и Ф. Фогт после испарения капельки суспензии оксида графена на сетке ПЭМ обнаружили чешуйки с множеством складок толщиной несколько нанометров. Это, пожалуй, было первое наблюдение графена. Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC) в 1994 г. было введено название **графен** для описания

структур, состоящих из отдельных слоев графита. В то время ученые не догадывались о возможности существования отдельных протяженных двумерных углеродных слоев, так как считалось, что они должны были бы быть нестабильными.

В 1962 г. У. Хофман и Х.-П. Бём при изучении оксида графита обнаружили тонкие слои графита, причем некоторые из них были однослойными. В 1970– 1980–х годах нескольким группам исследователей удалось получить графитовые пленки на чистых поверхностях металлических кристаллов. Впервые монослой графита на поверхности никеля удалось синтезировать группе Blakely в 1974 г., потом ряду других ученых [58].

В 1990 г группа Г. Курца сообщила об отслаивании оптически тонких слоёв углерода скотчем. В 1995 г. Т. Эббесен и Х. Хиура наблюдали «оригами» толщиной в несколько нанометров с помощью атомного силового микроскопа. В 1999 г. Р. Руофф сфотографировал тонкие графитовые пластинки в сканирующем электронном микроскопе. К 2000 г. Й. Охаши исследовал свойства кристаллов до толщин ~ 20 нм, а группа Эббесена – до 60 атомных слоев. В 2003 г. Я. Гань отслаивал монослои с поверхности высокоориентированного графита [58].

Теоретически графен, как монослой графита, исследуется примерно с 1947 г, когда Ф. Уоллас впервые рассчитал его зонную структуру для понимания электронных свойств объемного графита.

«Золотая графеновая лихорадка» началась в 2004 г [14, 15, 56–72]. В этом году группа исследователей из Манчестера (Англия) А. Гейм и К. Новоселов использовали простой подход для получения графена, позволивший ему стать одним из центральных объектов исследований в современной физике твердого тела (рис. 9.17.).

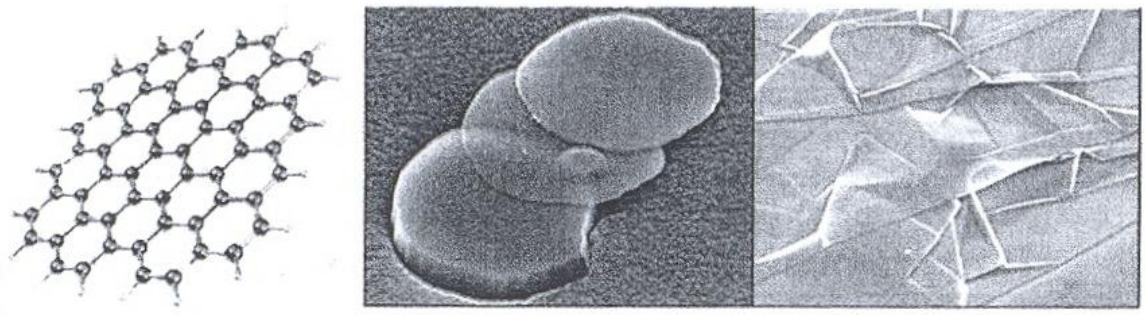


Рис. 9.17. Модель структуры и электронные фотографии графеновой пленки [72]

Они не только первыми получили достаточно большие поверхности пленок графена, но и экспериментально исследовали комплекс физических свойств этого нового материала, а в 2010 г. за свои работы получили Нобелевскую премию. К. Новоселов в своей Нобелевской лекции сказал: «…значение графена состоит не только в том, что он обладает уникальными свойствами, но и в том, что он подготовил почву для получения и синтеза многих других двумерных материалов и стимулировал интерес к ним» [59].

В последние годы активно исследуют не только однослойные материалы, но и структуры, содержащие два и более (до 10) графеновых слоев.

9.3.1. Строение графена

Графен – представитель нового класса материалов – двумерных кристаллов (рис. 9.17 – 9.28) [37, 56–72]. Строгие термодинамические расчеты, основанные на суммировании флуктуаций положений атомов в кристаллической структуре, приводят к выводу о неустойчивости как одномерных, так и двумерных кристаллов. Однако, вопреки теоретическим расчетам, графен получен при комнатной температуре в виде кристаллов таких размеров, что удалось исследовать его свойства и даже изготовить первые транзисторы на его основе.

Атомы углерода и в структуре графита**,** и в структуре графена находятся в состоянии sp^2–гибридизации. Три гибридных sp^2 электронных орбитали образуют σ–связи в плоскости под углом 120°, образуя гексагональную сетку. Атомы углерода образуют бесконечные слои из гексагональных колец. Химические связи между гибридизованными атомами С–С в гексагонах прочные $E_{св}$ = 716 кДж/моль. Межъядерное расстояние С–С составляет 0.142 нм, т.е. имеет промежуточное значение между расстояниями С–С в структурах алмаза (0.155 нм, sp^3–гибридизация, одинарная связь) и карбина (0.128 нм, sp–гибридизация и двойная связь между всеми атомами).

В структуре графита межслоевое расстояние равно 0.335 нм, а энергия связи между атомами углерода соседних слоев равна 17 кДж/моль, т.е. в 42 раза меньше, чем в плоскости. Поэтому слои в графите могут легко смещаться относительно друг друга, что обусловливает смазочные свойства графита.

В графене негибридизированные p_z орбитали расположены перпендикулярно плоскости σ–связей, образуют повышенную электронную плотность ниже и выше плоскости шестиугольников. Электроны p_z орбиталей мобильны и обусловливают высокую электрическую проводимость графена.

Однослойный графен можно рассматривать как основу для любых графитоподобных материалов: он может быть свернут в молекулу фуллерена, в углеродную нанотрубку, из него состоит кристалл графита (рис. 9.18).

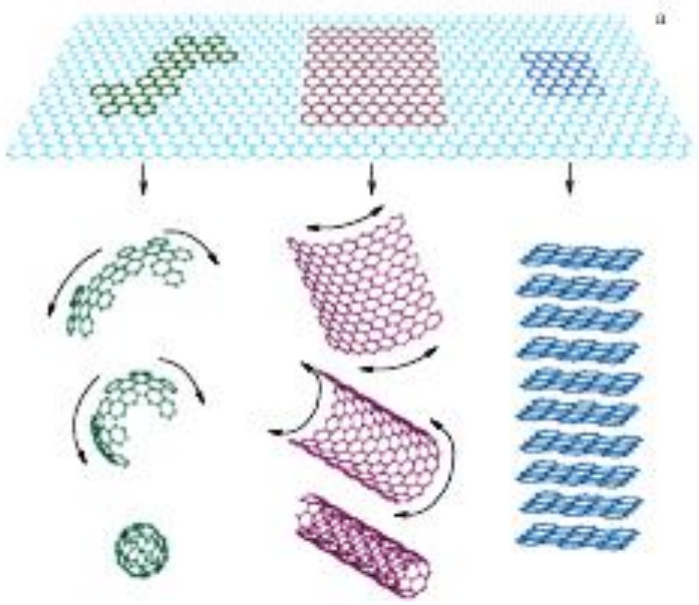


Рис. 9.18. Графен как основа графитоподобных материалов [65]

Нарушение плоской структуры графена обнаружено в работах многих авторов [10]. В равновесном состоянии поверхность графена оказалась не плоской, а **волнообразной** (рис. 9.17). Изучены образцы однослойного графена, подвешенного между двумя опорами. Среднеквадратичное отклонение угла ориентации поверхности однослойного графена от нуля составляет 5^o, а у двухслойного ~ 2^o. Характерный размер «плоской» поверхности графена составляет ~ 15 нм, а высота «морщин» на графеновой поверхности около 1 нм. Поверхностные неоднородности графеновых листов практически полностью исчезают при нагреве образцов до 450–600°С, а при последующем охлаждении до комнатной температуры возникают вновь, существенно увеличиваясь.

Предприняты попытки получения **одномерных углеродных цепочек** [10], соединенных между собой химической связью. При облучении графеновых листов электронным пучком с энергией от 80 до 120 кэВ при плотности тока около 100 $А \cdot см^{-1}$ происходит частичное разрушение двумерной структуры и образование узких графеновых нанолент шириной в 6–7 атомов углерода, а в некоторых случаях образуются одномерные цепочки

длиной 2.1 нм из 16-ти атомов углерода. Двумерная структура выдерживает облучение электронным пучком с энергией 120 кэВ, существует ~ 100с, а потом разрушается. Одномерные углеродные цепочки могут служить соединительными элементами в наносхемах, содержащих листы графена.

9.3.1.1. Дефекты структуры в графене

Графен, полученный разными способами, содержит всевозможные нарушения структуры – дефекты, при этом его физические свойства значительно изменяются. Направленное регулирование свойств графена осуществляют разными путями, одним из которых является создание определенного вида дефектов в его структуре (рис. 9.19 –9.20) [37, 63–66].

Точечные дефекты–вакансии образуются при удалении одного атома углерода из сетки графена (рис. 9.19). Такие дефекты получаются при облучении графена электронами или ионами, либо при плазменной обработке. При этом возникновение вакансий сопровождается перестройкой ближайших связей С–С с образованием девяти и пятичленных циклов. При удалении двух соседних атомов углерода, а также при коалесценции одиночных вакансий, возможно образование двойных вакансий. При этом также происходит реконструкция ближайшего окружения с формированием негексагональных циклов из атомов углерода. Энергия удаления одного атома углерода из совершенной графеновой сетки очень велика E > 7 эВ, поэтому, такие дефекты встречаются редко. Гораздо вероятнее образование топологических дефектов [37].

Топологические дефекты бывают двух типов: единичные «кластеры» и протяженные цепочки дефектов (рис. 9.20). Одиночные топологические дефекты или дефекты Стоуна–Уэльса возникают в графеновой сотке при повороте на угол $\pi/2$ одной связи С–С (при этом четыре соседних шестичленных цикла превращаются в две пары пяти и семичленных циклов: $4C_6 \rightarrow 2C_5 + 2C_7$) и протяженной цепи дефектов (пар сцепленных циклов $C_5 + C_7$), приведенных на рис. 9.20.

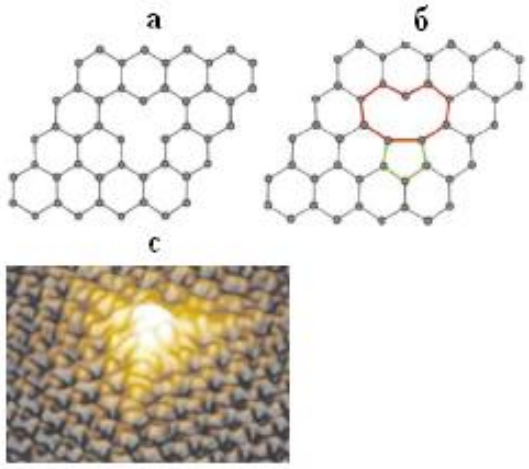


Рис. 9. 19. Модели идеальных единичных вакансий в графене – *а, б*, (удален один атом) и изображение ее в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ), видимое как увеличение электронной плотности в области оборванных связей – *с* [37]

К топологическим дефектам относят также границы сопряжения двух частей графенового листа с разной ориентацией шестичленных циклов C_6. Топологические дефекты образуются при замене части циклов C_6 на иные углеродные циклы$C_{n\neq6}$ или комбинации различных циклов.

Энергия формирования дефектов Стоуна–Уэльса составляет 4.5–5.3 эВ, а энергия миграции почти вдвое больше – 10 эВ [37]. Именно дефекты Стоуна–Уэльса приводят к волнообразным искажениям структуры графеновой сетки, которые распространяются на несколько нанометров от дефекта, и образуют рипплы (рис. 9.17).

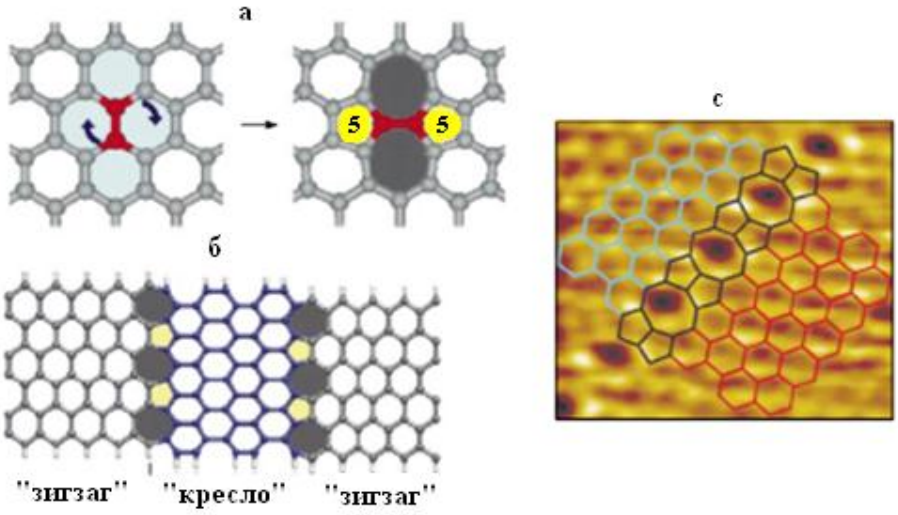


Рис. 9.20. Топологические дефекты в графене:
а – единичный дефект Стоуна–Уэльса – пары циклов $2C_5 + 2C_7$), образующиеся при повороте на угол $\pi/2$ одной пары связи С–С; б – линейный дефект цепочки сцепленных циклов ($C_5 + C_7$); *с* – СТМ-изображение линейного дефекта (цепочка циклов $2C_5 + C_8$), сфотографированного в эпитаксиальном слое на подложке Ni(111) (рисунок справа) [37]

К **собственным дефектам** относят также дополнительные, адсорбированные атомы углерода, энергия связи которых с атомами сетки составляет ~ 1.5–2 эВ. В процессе диффузии возможно формирование пар атомов, при этом происходит существенная перестройка структуры сетки с образованием обратных дефектов Стоуна–Уэльса. Эти эффекты также вызывают изменение электронных свойств.

Третий тип собственных дефектов в графене – это **краевые** (линейные) дефекты– края графеновых лент (линии атомов с оборванными связями, рис. 9.20) или графеновые нанопластины, а также **сетчатые** перфорированные графены(рис. 9.21, 9.22).

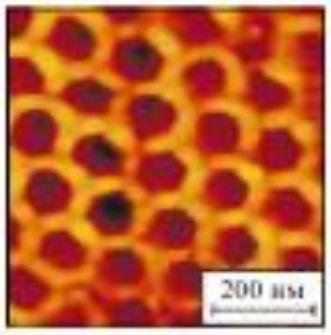


Рис. 9.21. СТМ-изображение сетчатого графена на пористом алюминии, размеры отверстий в графене повторяют структуру поверхности алюминия [37]

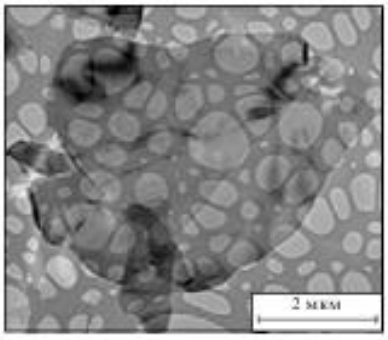


Рис. 9.22. Изображение ансамбля графеновых нанопластин, сепарированных центрифугированием, в просвечивающем электронном микроскопе [37]

Сетчатые перфорированные графены (рис. 9. 21, 9.22) получают на сетчатых подложках или с помощью электронно-лучевой литографии. Периодически упорядоченные отверстия формируют размерами от нескольких единиц до сотен нанометров. По краям таких отверстий происходит перестройка электронных состояний, которые определяют квантовые эффекты, связанные с проводимостью, магнитными и оптическими свойствами материалов. Так, пассивированный водородом сетчатый графен на пористом алюминии проявляет свойства ферромагнетика [37, 65].

Вышеописанные дефекты приводят к изменению электронных свойств графена.

9.3.1.2. Графеновые ленты и пластины

Регулирование физических свойств графена достигается не только изменением топологии атомов углерода, но и изменением размеров и формы его плоскостей. Получены и изучены его всевозможные ленты и пластины [37, 65] (рис. 9.23 – 9.24).

Графен получен и исследован после открытия фуллеренов и нанотрубок, поэтому все его свойства рассматривают в литературе в сравнении с этими более изученными материалами.

Известно, что структура нанотрубок описывается двумя целыми числами (n, m), индексами, указывающими координаты шестиугольника, который в результате сворачивания графеновой плоскости совпадает с шестиугольником, находящимся вначале координат. По характеру сворачивания однослойные нанотрубки делятся на подвиды, описываемые индексами (n, n) типа кресло «arm-chair», (n, 0) типа зигзаг «zigzag» и (n,m) хиральные (глава УНТ). Графеновые ленты и плоскости, как и нанотрубки, также разделяют на подвиды «зигзаг» и «кресло», в зависимости от формы краев (а не сечения, как в углеродных нанотрубках). Приведенные на рис. 9.20 края графеновых пленок в модели зигзагообразные. Наноленты зигзагообразного (ZGNR) и кресельного (AGNR) вида представлены на рис. 9.23. Получена и реконструированная форма графенового края – «рекзаг», получившая название конфигурация Клейна. При описании они имеют только один индекс, пропорциональный ширине ленты. У лент типа «зигзаг» индекс равен числу атомов, а у лент кресельного типа он равен числу димеров C_2, укладывающихся на поперечном разрезе ленты[37].

На рисунках (9.19 – 9.24) представлены модели структур графеновых краев и соответствующие электронно-микроскопические снимки.

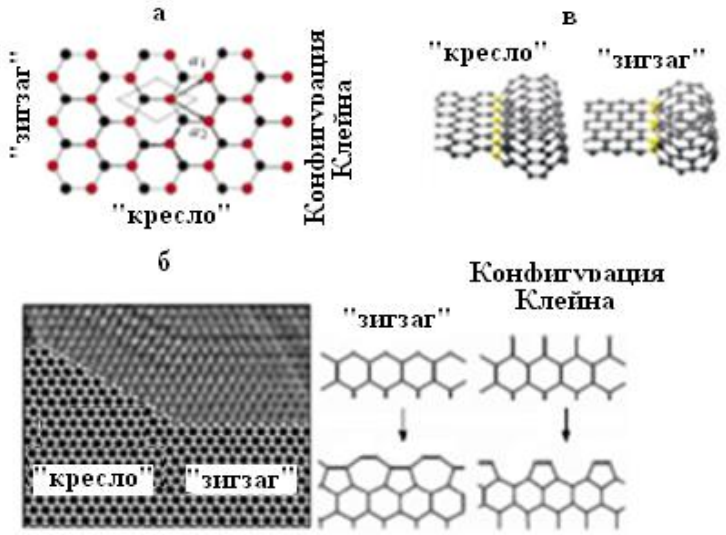


Рис. 9.23. Конфигурация краев графеновых лент – «зигзаг» и «кресло», конфигурация Клейна (a); СТМ-изображение комбинации конфигураций «зигзаг» и «кресло» края ленты, а в нижней части рисунка – атомная модель (b); схема, иллюстрирующая стабилизацию краев лент с конфигурацией «зигзаг» и «кресло» за счет их спонтанной свертки в нанотрубки малого диаметра (c) и модели реконструкции краев с конфигурацией зигзаг и Клейна с образованием циклов C_5 и C_7 (числа – межатомные расстояния C–C) (d) [66]

Важным фактором регулирования электронных свойств графеновых лент является **функционализация краёв**. Края графеновых лент **стабилизируют** атомами водорода. При этом крайние атомы углерода (соединенные с атомами водорода) в ленте преобразуют тип гибридизации с sp^2 на sp^3 и графеновые ленты оказываются ограниченными с обеих сторон своеобразными алмазоподобными линиями с высоким потенциальным барьером.

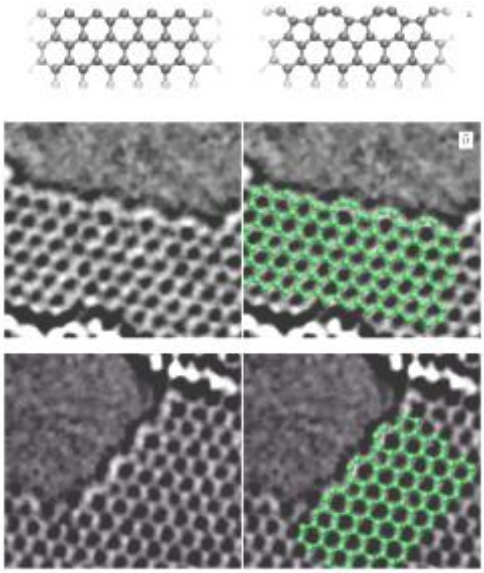


Рис. 9. 24. Атомная структура зигзагообразного и реконструированного «рекзагного» края графена (а); и СТМ-изображение края «рекзагного» типа (б) [65]

Моногидридная пассивация водородом **зигзагообразных** краев стабильна только при экстремально низкой концентрации окружающего водорода. **Кресельные ленты** при нормальных условиях стабильны, когда каждый краевой атом углерода связан с одним или двумя атомами водорода. Полученные результаты согласуются с правилом Клара – наиболее стабильным изомером данной углеводородной молекулы является изомер, содержащий максимальное число бензольных колец.

Получены и изучены свойства лент со всевозможными функциональными группами (вместо атомов водорода) на краю: OH, CO, CO_2, NH_2, NH_3, COOH, O, NO_2, SH и др/ [65].

Оказалось, что наиболее важное значение для электронных свойств графена (и материалов на его основе с заданной шириной запрещенной зоны) имеет: 1) ширина ленты, 2) вид края, 3) природа пассивирующих атомов или групп, а также 4) степень функционализации.

Существенного изменения свойств графена можно достичь при деформации его плоскостей и лент, например, сверткой и скручиванием (рис. 9.25), при этом получаются необыкновенные структуры.

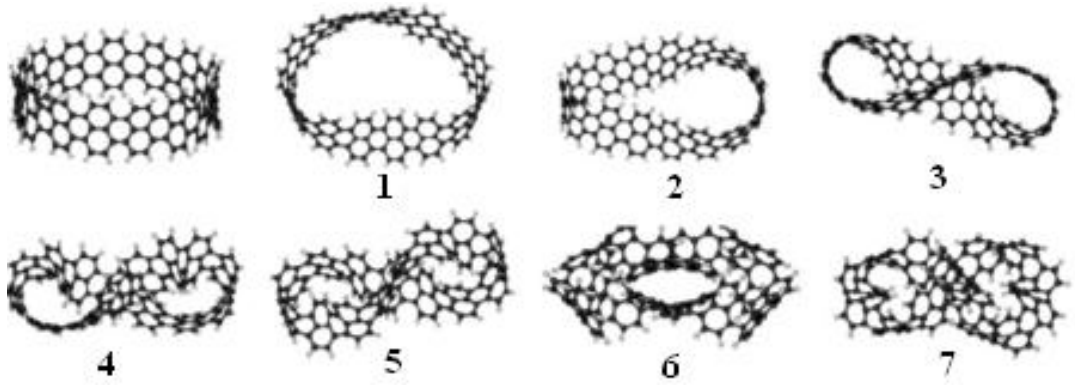


Рис. 9.25. Атомные модели «перекрученных колец», построенных из отрезков графеновой ленты с краями типа «кресло», пассивированными атомами водорода. Первым изображено кольцо, кольцо 1 – лента Мёбиуса, 1–7 – перекрученные кольца, числа 1–7 соответствуют числу скруток [66]

Механические деформации графена и его лент под действием внешних напряжений – еще один способ управления транспортными, электронными, оптическими и магнитными свойствами графена. Так одноосное растяжение способно изменить электронную систему графеновой сетки и обеспечить возникновение запрещенной зоны шириной до 1 эВ.

Графеновые пластинки не слипаются, если свернуть их на подобие комков бумаги (рис. 9.26), при этом все свойства графена сохраняются. «Смятый» графен характеризуется чрезвычайно высокой удельной поверхностью – около 2675 $м^2/г$, поэтому такая устойчивая форма привлекает внимание в качестве потенциального материала для ультраконденсаторов.

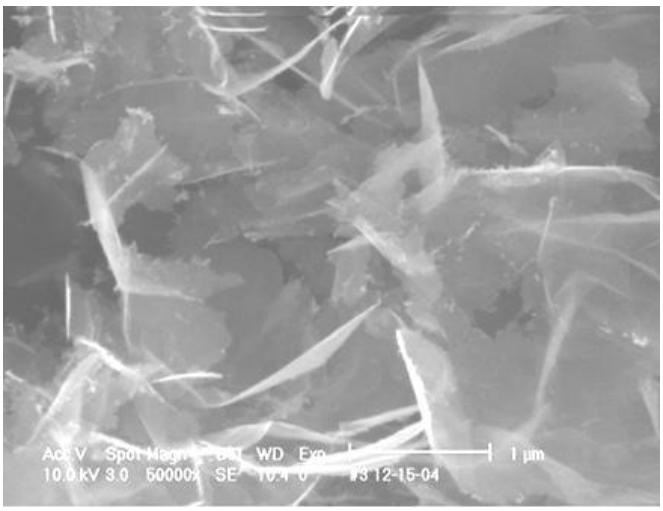


Рис. 9.26. Сросшиеся, скомканные графены, полученные из углеродной смеси высокой реакционной способности

Со смятым «графеном» удобнее работать в больших количествах, так как эти структуры очень прочны к механическому сдавливанию.

Для получения «смятого графена» графеновые пластинки растворяют в жидкости, которую затем продувают в виде аэрозоля через камеру нагрева. Капельки жидкости испаряются, а находящиеся в них графеновые пластинки под действием капиллярных сил скручиваются в шарообразные комки (рис. 9.26).

9.3.1.3. Аллотропные разновидности графена

Одним из способов создания топологических дефектов в структуре графена является введение в его структуру негексагональных углеродных циклов или конструирование плоскостей графена из циклов $C_{n\neq6}$, это приводит к многочисленным аллотропным разновидностям его сеток (рис. 9.27) [37]. Среди них плоские сетки 1 и 2, составленные из регулярно чередующихся пяти и семичленных циклов (пентагептиты), 3 – включает комбинацию трех циклов C_5+C_6+C_8, 4 и 5 (графины и графдиены) состоят из циклов C_6, соединенных линейными цепочками. Сетка 6 составлена из одинакового числа циклов C_4 и C_8, сетка 7 – из C_4 и C_{80}, сетка 8 – искаженными шестичленными циклами. При замещении в графене всех связей С–С на отрезки карбиновых нитей возникает структура 9, суперграфен. Гипотетическая сетка 10 включает циклы C_3 и C_{12}, сетки 11 и 12 образованы искаженными циклами C_4 (квадраты и ромбы) и C_6, квадратные графены. Структуры 1 –11 стабильны, структура 12 неустойчива и трансформируется в более стабильную структуру 13, состоящую из циклов C_6, вершины которых соединены отрезками карбиновых нитей.

Если классифицировать аллотропы графена по типу гибридизации атомов углерода, то их можно разделить на три группы. Большинство сеток, как и обычный графен, составляют первую группу с атомами углерода в состоянии sp^2–гибридизации (1–3, 6, 7, и 10). Во вторую группу входят сетки 4, 5, 8 и 9, содержащие фрагменты карбиновых нитей, атомы углерода в которых находятся в состоянии смешанного (sp^1+sp^2)–типа гибридизации. Третью группу образуют «квадратные графены» 11 и 12, имеющие смешанный (sp^2+sp^3)–тип гибридизации для атомов углерода.

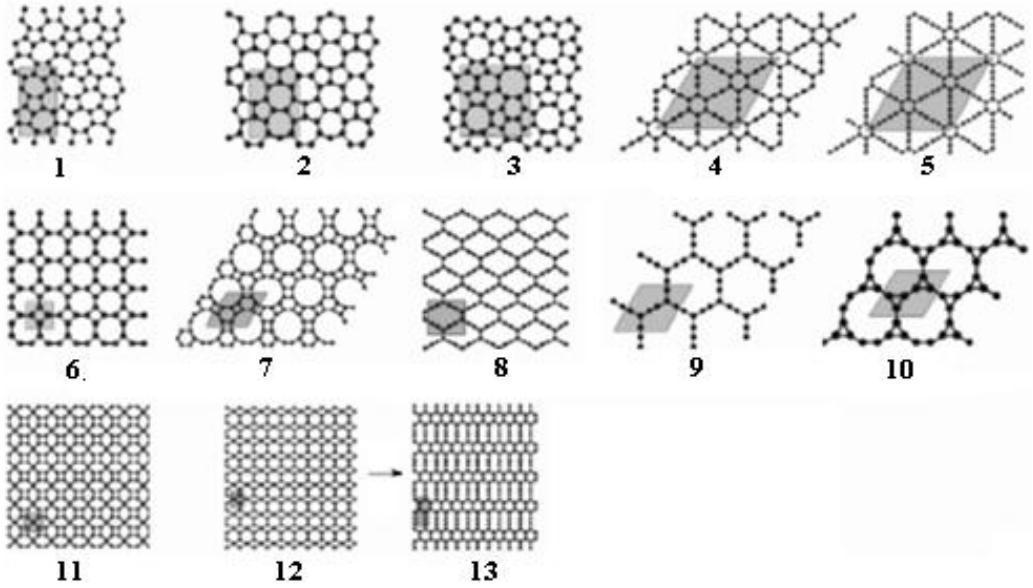


Рис. 9.27. Оптимизированные атомные структуры некоторых аллотропных разновидностей графена. Серым цветом выделены элементарные ячейки [37]

Анализ стабильности аллотропов графена по сравнению с его гексагональной планарной структурой показал, что энергетически более выгодны сетки 4, 5, 13, содержащие комбинации карбиновых нитей с циклами C_6.

9.3.1.4. Гибридные структуры на основе графена

В отдельную группу можно выделить всевозможные гибридные структуры на основе графена, сочетающие фрагменты графеновых сеток, нанотрубок, фуллеренов и т.д. (рис. 9.28).

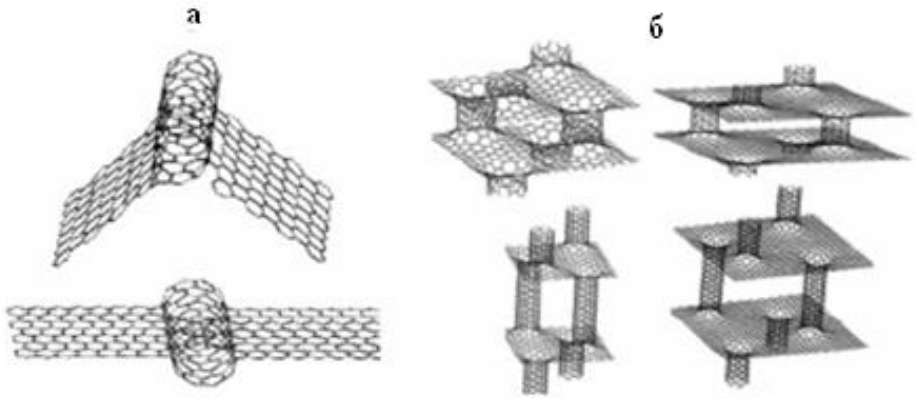


Рис. 9.28. Атомные модели гибридных углеродных структур с участием графена:
а – квазидвумерные структуры графен+УНТ; б – 3D-структуры – слои графена, соединенные отрезками нанотрубок (графен с колоннами) [37]

Среди гибридных структур синтезированы различные формы нанопен, предложены экзотические структуры, например, графен с колоннами (рис. 9.28 б).

9.3.1.5. Двухслойный графен

Перспективными материалами для наноэлектроники являются помимо однослойных структур двух– трех– и многослойный графен. На рисунке 9.29 представлена микрофотография одно и двухслойного графена. Новые свойства по сравнению с однослойным графеном обусловлены межслоевым взаимодействием, возможны различные типы упаковки соседних слоев, разделение электронных и дырочных состояний.

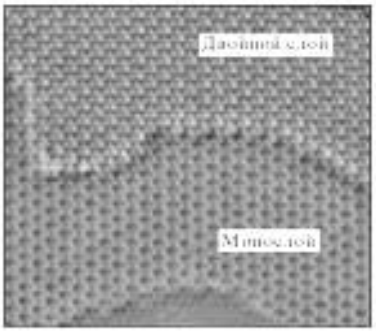


Рис. 9.29. Микрофотография «интерфейса» (атомной ступеньки) между одно- и двухслойными графенами [37]

Следует отметить, что двух– и более многослойные графены по своим свойствам ближе к графиту, а присущей графену уникальности свойств не проявляют.

9.3.2. Методы получения графена

Свойства графена весьма чувствительны к различного рода дефектам, которые, в свою очередь, в значительной мере определяются условиями получения. Разработано множество методов получения графена. Основные из них следующие [56, 59, 62, 63]:

1) микромеханическое расщепление слоев высокоориентированного пиролитического графита;

2) химический метод расслоения коллоидных дисперсий соединений, содержащих графеновые слои;

3) формирование на подложках (химическое осаждение из газовой фазы путем разложения углеводородов на поверхности металлов или карбидов металлов, термическое разложение SiC, нагревание графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере водорода);

4) органический синтез.

9.3.2.1. Методы идентификации графеновых пленок

При получении графена наиболее трудной стадией является не столько синтез образцов, сколько идентификация и установление параметров – размеров и числа слоев [56,58, 59, 62, 63]. Идентифицировать однослойные пластинки графена очень трудно, так как он прозрачен для электронных лучей.

Для определения количества слоев и дефектов в графеновых материалах в настоящее время используют **атомно-силовую микроскопию (АСМ) и спектроскопию комбинационного рассеяния (КР).**

Графен получен и идентифицирован как кристаллохимический индивид на поверхности пластины окисленного кремния с фиксированной толщиной SiO_2**методом фазового контраста оптической микроскопии**. Монослои графита на подложках имеют разный оптический контраст (вплоть до 15%) для некоторых длин волн падающего света, поэтому чешуйки графита имеют различную окраску в зависимости от толщины слоя. Интерференционная картина графена на поверхности SiO_2 толщиной 300 нм (а не 315 нм, при больших толщинах интерференционная картина исчезает!) является однозначным прямым свидетельством существования графена.

Другой эффективный **способ идентификации графена – метод комбинационного рассеяния,** с помощью которого по форме и интенсивности спектральных линий однозначно определяется количество слоев в структуре.

Взаимодействие падающего оптического излучения с колебаниями атомов кристаллической решетки приводит к его неупругому рассеянию на атомах кристалла, в результате чего спектр рассеянного излучения содержит, наряду с линией падающего излучения, также линии-спутники, симметрично отстоящие от линии падающего излучения на величину собственных частот колебаний решетки. Положение и интенсивность линий рассе-

янного света меняется с температурой и длиной волны падающего излучения. В графене, как и в графите, наиболее интенсивными являются пики G и D (1580 и 1350 $см^{-1}$), первый из которых соответствует моде, связанной с симметричными колебаниями растяжение–сжатие sp^2–связей, а второй связывают с дефектами в структуре графена.

Метод комбинационного рассеяния позволяет идентифицировать также тип краёв графеновых лент.

9.3.2.2. Микромеханическое расслоение графита

Впервые графен получен **микромеханическим расслоением** (micromechanicalcleavage) или **методом технической клейкой ленты** (scotchtapetechnique): к кристаллу графита приклеивали с двух сторон клейкую ленту, которую потом отрывали, а на ее поверхности оставались кусочки графита [56, 59, 62]. После нескольких таких процедур на ленте оставались и пластинки однослойного графена. Доля однослойных образцов в таком конгломерате относительно невелика, поэтому основная трудность метода заключается в обнаружении однослойных образцов. Этот процесс довольно сложный, так как каждую достаточно тонкую чешуйку надо сначала найти, потом исследовать с помощью атомного силового микроскопа для того чтобы убедиться, что она имеет действительно одноатомную толщину. Графен достаточно стабильный, гибкий, прочный электропроводный материал. Микромеханическим расслоением графита получены достаточно большие (размером до 100 мкм) кристаллиты, пригодные для электрических и оптических измерений, обладающие огромной активностью. Этим методом получают преимущественно мультиграфеновые структуры, состоящие из нескольких атомарных слоев углерода.

Методмикромеханического расслоения используют и для получения других слоистых материалов.

Достоинством этого метода является получение образцов наивысшего качества, с совершенной структурой графеновых лент, а недостатком – трудоемкость, малый выход графена (каждую пластинку графена следует отыскать среди множества подобных, а потом необходимо доказать, что она однослойна). Этот метод не перспективен для масштабного производства графена, однако незаменим для научно-исследовательских целей.

9.3.2.3. Химическое расслоение графита

Простейшие способы расслоения графита основаны на использовании реакций интеркаляции (глава 8.2.13) с применением поверхностно-активных органических веществ (ПАВ) [41, 42, 62, 63]. Молекулы ПАВ проникают в межслоевое пространство, увеличивая расстояние между слоями и уменьшая энергию взаимодействия между ними. Для расслоения графеновых пластин на отдельные листы необходимо преодолеть силы межслоевого притяжения в предшественнике, а затем стабилизировать однослойные пленки. Это может быть достигнуто ковалентным модифицированием поверхности графена различными функциональными группами или адсорбцией органических растворителей. Как известно, наиболее эффективные органические растворители углеродных нанотрубок имеют поверхностную энергию, близкую по величине поверхностной энергии нанотрубок. Вероятно, их можно использовать и для получения графеновых дисперсий. Оптимальное поверхностное натяжение (поверхностная энергия Гельмгольца) растворителя для графита составляет ~ 40–50 $мДж \cdot м^{-2}$, что соответствует свойствам УНТ и подтверждает ван-дерваальсову природу взаимодействия растворитель–графит. Параметр растворимости Гильдебрандта должен быть ~ 23 $MPa^{½}$, а параметры растворимости Хансена $\delta_d \approx 18$ $MPa^{½}$, $\delta_p \approx 9.3$ $MPa^{½}$, $\delta_H \approx 7.7$ $MPa^{½}$. В качестве полярных и неполярных растворителей используют водные растворы или уксусную кислоту с ПАВ или ароматическими соединениями. Особенно эффективным ПАВ для расслоения графита оказался n-полиметилпирролидон (NMP), хорошо проявивший себя при разделении углеродных нанотрубок.

Полученные **коллоидные дисперсии** расщепленного графита содержат разные по количеству слоев пластинки и нерасщепленные конгломераты, которые можно довольно просто разделить методами коллоидной химии. **Дополнительное механическое воздей-**

ствие на коллоидные дисперсии существенно повышает количество расслоенных пластин графита. Особенно эффективна в растворах **ультразвуковая и микроволноваяобработка** (см. глава 8.2.10) предшественников графена в заданной реакционной среде, что значительно интенсифицирует процесс расслоения.

Для выделения более легких пластинок графена из расщепившихся фракций используют методы коллоидной химии – **центрифугирование.** Под действием центробежных сил тяжелые нерасщепленные частицы могут быть легко удалены, таким образом задача выделения тонких, в том числе и однослойных пластинок, многократно упрощается. В настоящее время химическая процедура расслоения предшественников графена в коллоидных дисперсиях с последующим центрифугированием стала практически незаменимым этапом в любых методах получения графена.

Важную роль в процессах расслоения играет качество исходных углеродных материалов – предшественников. В качестве предшественников наряду с природным графитом используют высокоориентированный пиролитический графит, терморасширенный графит, интеркалированные соединения графита, оксид графита, фторид графита и углеродные нанотрубки.

Так, например, **из природного графита** получены стабильные в течение недели графитовые дисперсии с пиридином, содержащие 0.3 мг·мл$^{-1}$ графена, а с бензиламином – 1 мг·мл$^{-1}$ графена (выход дисперсий составил 6%) [62]. При диспергировании природного графита в водном растворе додецилбензолсульфоната натрия дисперсная фаза коллоидной системы содержала 3% монослойных бездефектных графенов. Интересно, что хотя величины поверхностной энергии уксусной кислоты и графита не очень близки, выход графена при ее использовании достигал 10%.

Использование водного раствора тетранатриевой соли пирен-1,3,6,8-тетрасульфоновой кислоты дает выход однослойных графенов до 90%, при этом получается модифицированная электронная структура с «запрещенной» электронной зоной.

В качестве предшественника используют **терморасширенный графит**, получаемый при быстром нагревании интеркалированных соединений графита (рис. 9.31). При интеркаляции в графит различных ионов или молекул значительно возрастает межслоевое пространство (см. гл. 8.2.13 метод межслоевого диспергирования). При нагреве в режиме термоудара давление интеркалята в межслоевом пространстве резко возрастает, интеркалят испаряется и остается пористая дефектная структура. Промышленный расширенный графит разных марок обычно содержит сотни графеновых плоскостей, обработка его химическими и физическими методами позволяет снизить число слоев до 10–15. Однослойный графен получается при постепенном термическом окислением таких пленок, нанесенных на кремниевую подложку из бензольных дисперсий. На воздухе термическое окисление графитовых пачек на подложке сопровождается истончением в результате газообразования и удаления верхних слоев.

Для увеличения выхода однослойных фракций в дисперсиях используют многократную интеркаляцию графита разными соединениями (см. глава 8.2.13). Схема получения графена путем повторной интеркаляции расширенного графита представлена на рис. 9.30.

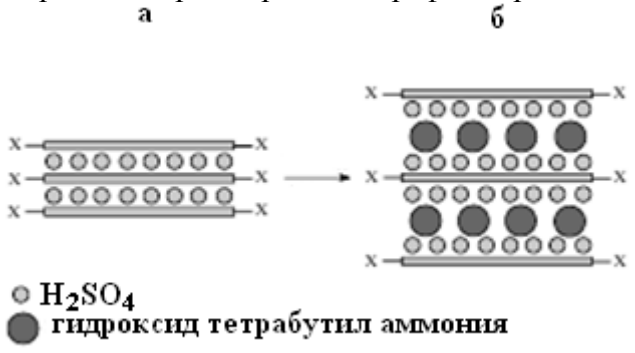
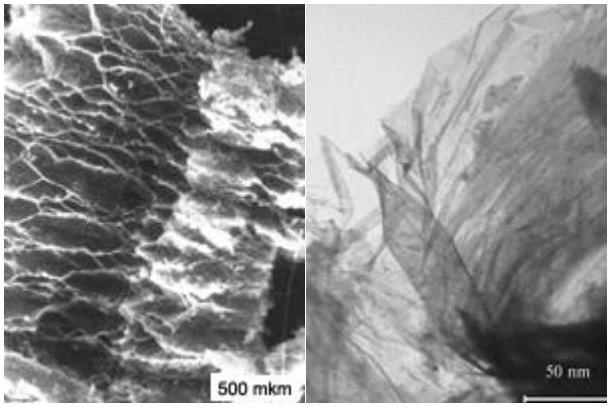


Рис. 9.30. Схема получения графена путем повторной интеркаляции расширенного графита серной кислотой, а затем гидроксидом тетрабутиламмония.
Интеркалят графита с серной кислотой – *a* и повторно гидроксидом тетрабутиламмония – *b* [9]

На рис. 9.31 представлена микроструктура терморасширенного графита, видно расслоение структуры (а) и образование пленок (б).



а б

Рисунок 9.31. Микроструктура терморасширенного графита:
а – РЭМ, б– ТЭМ изображение [42]

Высокорасщеплённый графит имеет высокую удельную поверхность до 340 $м^2 \cdot г^{-1}$, насыпную плотность 1.3–1.8 $кг \cdot м^{-3}$ и содержит частицы из 10–15 графеновых слоев, межплоскостное расстояние в нем 0.349 нм. Эта новая разновидность графита особенно эффективна для получения высококачественного графена.

Гидротермальный метод (см. глава 8.2.17) получения коллоидных дисперсий в ацетонитриле дает повышенный выход (10–12%) одно и двухслойных графенов и без использования ПАВ. Вследствие низкой температуры кипения ацетонитрила в автоклаве, создается высокое давление (до 1.1 МПа), эффективное проникновение молекул сильно полярного растворителя между слоями графита, происходит его расслаивание.

Обработка графита в **сверхкритическом CO_2** (см. глава 8.2.15) так же способствует расслаиванию, но не до уровня одно- или двуслойных графенов.

Разрабатываются химические методы получения графена из других предшественников.

9.3.2.4. Получение графена восстановлением оксида графита

Весьма эффективным методом расслоения графита является получение предшественника графена оксида графита [37, 62, 63]. Воздействие на графит сильных окислителей (кислород, галогены, перманганат калия, концентрированные кислоты и др.) приводит к окислению внутренних слоев. Существенное влияние на структуру окисленного графита оказывает присутствие молекул воды, в результате которого межслоевое расстояние в кристалле возрастает от 0.34 нм до 1.2 нм. Обычно поверхность окисленных слоев графита содержит гидроксильные и эпоксидные группы, а края листов заканчиваются карбонильными и карбоксильными группами. Гидрофильность слоев оксида графита дает возможность их разделения в результате длительного перемешивания или ультразвукового воздействия на водную суспензию, содержащую высокодисперсный оксид графена.

Оксид графита (ОГ) – соединение переменного состава – продукт неполного окисления графита. Это вещество является диэлектриком, поэтому проведены многочисленные варианты его химического восстановления с целью получения графена с заданной шириной запрещенной зоны. В качестве восстановителей используют гидразин N_2H_4, борогидрида натрия $NaBH_4$, и арилдиазониевой солью сульфанильной кислоты и др. [63].

Полученный из оксида графита графен называют химически восстановленным. В качестве восстановителей наиболее эффективны гидрид натрия и n-фенилендиамин и гидразин, позволяющие очень быстро (< 1 мин) провести восстановление и получить максимально достигнутые размеры графена до 20х40 мкм. Проводимость графеновых пленок, полученных данным способом, составляла 7200 $См \cdot м^{-1}$.

Следует отметить, что графеновые пластинки очень легко слипаются вследствие сил молекулярного притяжения, концы графеновых листов проявляют тенденцию к сворачиванию и изгибу. Это крайне нежелательно, поскольку из-за этого радикально уменьшается общая площадь поверхности и исчезают уникальные свойства графена. Кроме того, со слипшимися пластинками сложно работать. Попытки предохранить пластинки от слипания путем помещения между пластинками слоев из другого материала также приводили к потере свойств материала.

Химические методы расслоения графита отличаются большим процентом выхода графена, но малыми размерами пленок [63]. Важнейшими достоинствами химических методов получения графена являются перспективность для крупномасштабного производства и относительно несложное модифицирование свойств [63].

9.3.2.5. Синтез графена методом химического осаждения паров (CVD)

Как известно, метод CVD (см. глава 8.2.2, 8.2.3) является одним из наиболее распространенных методов синтеза массивов углеродных нанотрубок. В основе метода лежит возможность термокаталитического разложения углеводородов на поверхности некоторых металлов с образованием различных наноуглеродных структур, в том числе и графена [62, 63].

В качестве подложки, играющей одновременно роль катализатора, использовали никелевую пленку толщиной менее 300 нм, нанесенную электронно-лучевым напылением на подложку SiO_2/Si. Через кварцевую трубку при температуре 1000°С прокачивали смесь газов CH_4:H_2:Ar в отношении 50:65:200. По завершении синтеза образцы охлаждали в потоке аргона со скоростью ~ $10^{o}c^{-1}$ до комнатной температуры. Такой режим охлаждения препятствует агрегированию графеновых листов в многослойные структуры и отделению их от подложки. Степень покрытия подложки и число графеновых слоёв определяется толщиной никелевой пленки и длительностью процесса роста. Никелевую проволоку удаляли обработкой в растворе $FeCl_3$. Варьируя форму никелевой подложки, получают графеновые пленки разных размеров и формы. Совершенствование метода CVD позволяет получать пленки самых больших размеров до 75 см, что поставило данный метод синтеза на первое место.

9.3.2.6. Синтез графена термическим разложением паров бензола

Известно, что графеновые пленки связываются с поверхностью металлов слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Графеновые пленки создают на поверхности металлов (Ir, Re, Mo, Ni, Pt, Pd, Rh, и др) путем выдержки нагретых образцов металлов в парах бензола C_6H_6 ($\rho \sim 5\cdot10^{-6}$ атм.) [37, 62, 63]. Предварительно металлы очищают в атмосфере кислорода ($\rho_{O2} \sim 10^{-5}$ атм при Т = 1500 К в течение десятков минут). Бензол разрушается на поверхности металла, углерод диффундирует в объем металла, а водород десорбируют и откачивают насосом. Температуру науглероживания металла (T_H) подбирают такой, чтобы при ее уменьшении за разумные пределы времени выросла однослойная пленка графита. Так на поверхности родия температура науглероживания T_H = 1140 К. После того как на поверхности металла формируется сплошной слой пассивного графена, разрушение молекул бензола затормаживается и процесс завершается. При понижении температуры до комнатной графеновые слои не изменяются. Нагрев сформированных графеновых слоев на 50°С выше T_H приводит к их разрушению – при этом остаются графеновые островки, а при дальнейшем повышении температуры на поверхности металлов остается только хемисорбированный углеродный «газ». Возвращение к температуре T_H быстро восстанавливает слой графена на родии, т.е. происходит быстрое перемещение атомов углерода в объеме родия. Островки графена проявляют каталитическую пассивность.

9.3.2.7. Эпитаксиальное выращивание графена на подложках

В последнее время широко используют способ получения графена эпитаксиальным выращиванием на поверхности кристаллов карбида кремния. Карбид SiC, нагреваемый до высокой температуры (1200°C в вакууме или 1500°C в аргоне), разлагается, а образующийся более тугоплавкий углерод нарастает на поверхности карборунда [15, 62].

$$SiC \rightarrow Si\uparrow + C$$

Эпитаксиальное выращивание графена на поверхности металлов с хорошо упорядоченной гексагональной кристаллической структурой, например на подложке рутения плоскости (0001). В основе метода лежит возрастающая температурная зависимость растворимости углерода в d–элементах. При высоких температурах (порядка 1150°C), когда растворимость углерода достаточно велика, металл насыщается углеродом по всему объему. Медленное охлаждение образца до ~ 825°C приводит к примерно шестикратному снижению растворимости, в результате чего происходит выделение избыточного углерода на поверхности металла. Поверхность покрывается обширными (размерами более 100 мкм) островками пленки, которые видны на СЭМ-изображениях. На поверхности Ru и Ir это однослойные эпитаксиальные графеновые листы с муаровой структурой. Это значительно больше, чем на поверхности 4H-SiC (менее 1 мкм). Наблюдается совпадение ориентации графеновых слоев с направлением (1010) подложки. Длина волны муаровой структуры составляет 2.93 нм, примерно в 11 раз превышает расстояние между ближайшими соседями в кристалле Ru (0001). Так как при этом отмечено уменьшение работы выхода электрона графена по сравнению с рутением и графитом, то имеется электронное взаимодействие между подложкой и графеном, которое обусловлено передачей заряда от металла к графену. При образовании двухслойного графена расстояние между Ru и первым слоем 0.145 нм (что сопоставимо с расстоянием при подложке 4H-SiC 0.165 нм), а между первым и вторым слоем графена расстояние равно 0.3 нм. Характерный размер графеновых одиночных слоев, образующихся на поверхности рутения, соответствует типичному расстоянию между центрами конденсации – около 200 мкм. После образования графеновых листов размерами порядка 100 мкм, начинается формирование второго слоя. Атомы графена первого слоя $2p_z$–орбиталями связываются ковалентно с d–орбиталями рутения, энергия которых соответствует уровню Ферми. Для второго графенового слоя подобное взаимодействие не столь существенно, поэтому расстояние между первым и вторым слоями определяется, преимущественно, ван-дер-ваальсовыми силами, а расстояние приближается к 0,334 нм, как у кристаллического графита. В то же время добавление второго слоя почти не влияет на характер взаимодействия графена с металлом и расстояние между ними остается 0.145 нм.

9.3.2.8. Получение графена в электрической дуге

Электродуговой разряд с графитовыми электродами в атмосфере инертного газа – основной метод преобразования графита во всевозможные структуры (угольные пленки, фуллерены, нанотрубки) [62].

Графен был получен этим методом на основе электродов из оксида графена в электрической дуге постоянного тока 100–150 А при атмосферном давлении в смеси газов H_2:Ar = 1:9. В качестве катода использовали графитовый стержень. Расстояние между электродами поддерживали ~ 2 мм. Затем полученный продукт обрабатывали в растворе N-метилпиролидона ультразвуком, потом центрифугировали, подвергали фильтрации и вакуумному высушиванию 24 часа при 60°C.

В результате окисления графита расстояние между слоями увеличивается от 0.335 нм до 0.83 нм. Зажигание дуги вызывает быстрый рост температуры (менее чем за 20 с температура повышается до 2000°C). Это приводит к термическому отделению кислородсодержащих групп, присоединенных к внутренним слоям графита, которое сопровождается

повышением внутреннего давления, способного разрывать слабые ван-дер-ваальсовы силы между слоями. Получающиеся графеновые листы обладают сморщенной поверхностью, подобной гармошке. Удельная поверхность полученного материала 570 $м^2 \cdot г^{-1}$, что значительно меньше, чем у графена. Это значит, что расслоение произошло не полностью, или графеновые листы сформировались с частично перекрытыми поверхностями. Дальнейшая процедура отделения графеновых листов производится стандартными методами ультразвуковой обработкой в растворах и центрифугированием.

Разработана методика формирования графеновых структур на основе высокоориентированного пиролитического графита **при фокусированном ионном травлении** [69].

9.3.2.9. Разрезание графена

Поскольку большой интерес представляют графеновые наноленты (ГНЛ), разработана технология разрезания графеновых пленок. Однако, полупроводниковые свойства наноленты проявляют только до их ширины ~ 20 нм, что является основным препятствием в их применении.

Основной метод получения ГНЛ – электронная литография, **разрезание графена электронным лучем.** Достоинство метода – возможность контроля ширины ленты, а недостаток – сложность контроля формы краев, от которых в значительной степени зависят их электронные свойства [37, 65].

Методом **нанопечати** – действием кислородной плазмы через пленку с отверстиями получены графены с заданной топологией.

Способ **травления графена с помощью кластеров** металлов, который использовался как химический аналог ножниц, разрезающих металл в строго определенных направлениях [12]. Интересно, что частицы металла разрезают графен только под углами 60° и 120°, соответствующими симметрии элементарной ячейки графена. При травлении многослойного графена и графита разброс углов травления увеличивается до 30°, 60°, 90°, 120° и 150°. При таком разрезании края ленты получаются только с краем «зигзаг», так как энергия удаления атома углерода с зигзагообразного края 1.852 эВ, а с кресельного края 0.518 эВ.

9.3.2.10. Получение графена разворачиванием углеродных нанотрубок

Одним из методов получения ГНЛ является разворачивание углеродных нанотрубок [62]. Для разрезания УНТ применяют различные химические методы.

1) Обработка нанотрубок окислительной смесью серной кислоты с перманганатом калия приводит к продольному разворачиванию и образованию окисленных нанолент с выходом почти 100% (рис. 9.32). Сохраняется длина лен до 4 мкм. Такие ленты хорошо растворимы в органических растворителях.

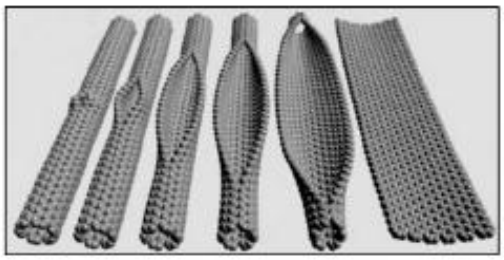


Рис. 9.32. Образование графеновых нанолент из углеродных нанотрубок разворачиванием стенок [62]

2) Одновременная интеркаляция лития и жидкого аммиака в многослойные нанотрубки и последующее расщепление сначала под действием HCl, а затем термической обработки.

3) Нанотрубки, содержащие до 10% Pd, подвергают микроволновой обработке в водной среде и получают стопки в 3–20 графеновых листов шириной 1–3 мкм (Pd остается в

остатках неразвернувшихся УНТ). По-видимому, происходит «самосшивание» небольших листов и нанолент с минимизацией поверхностной энергии системы.

4) При нагревании УНТ на воздухе при 500°С происходит окисление стеночных дефектов и концов трубок. Затем проводят диспергирование в 1,2-дихлорэтане в присутствии полимера. На основе таких нанолент изготовили транзистор с превосходными характеристиками.

9.3.3. Физические свойства графена

Любое производное графита имеет нечто общее со своим родителем графитом, но в случае графена различия между родителями и потомками фундаментальны, поэтому укажем некоторые свойства графита [42, 72].

При 2000°С графит пластичен. Пирографит, его называют высокоориентированный графит, получают в процессе пиролиза углеродсодержащих веществ при высоких температурах (1800–2200°С) с осаждением из газообразной фазы.

Пирографит проявляет следующие физические свойства в направлении, параллельном плоскости колец: предел прочности на сжатие 600 кгс/см^2, на растяжение 320 кгс/см^2, удельное электрическое сопротивление 6.5 ом·мм^2/м (при 100 °С) и 3.5ом·мм^2/м (при 2000 °С) и теплопроводность 290 ккал/м·ч·град (при 20 °С).

В направлении перпендикулярном плоскостям пирографит имеет: предел прочности на сжатие 3000 кгс/см^2, на изгиб 900 кгс/см^2, удельное электрическое сопротивление 5400 ом·мм^2/м (при 100 °С) и 950 ом·мм^2/м (при 2000 °С) и теплопроводность 1.3–2.7 ккал/м·ч·град (при 20 °С).

9.3.3.1. Электронные свойства графена

Уникальность электронных свойств новой формы углерода графена в значительной степени определяются совершенством его структуры [57, 60, 61, 63, 64].

Электронные свойства новой формы углерода коренным образом отличаются от свойств трехмерных веществ. Поведение электронов в графене описывает линейный закон дисперсии, который вынуждает использовать не уравнение Шрёдингера (как в физике твердого тела) а уравнение Дирака $E = + \nu_г p$. Подобную зависимость от импульса p имеют фотоны – безмассовые частицы, получается по теории, что электроны в графене также не имеют массы, но движутся в 300 раз медленнее фотонов и имеют ненулевой заряд (нулевая масса электрона наблюдается только в графене, если такой электрон удалось бы «вытащить» из графена, то он приобрел бы свои обычные свойства). Электроны в графене называют дираковскими фермионами, а участки кристаллической структуры графена, для которых закон дисперсии линеен, – дираковскими точками.

Подобные особенности поведения электронов в двумерном углероде характерны для релятивистских частиц (движущихся со скоростью близкой к скорости света). По мнению ученых появляется возможность экспериментально моделировать в графене некоторые физические эффекты высоких энергий, которые в обычных условиях исследуют в ускорителях заряженных частиц. Поэтому графен в шутку называют «настольным ЦЕРНом» (ЦЕРН – Европейский центр ядерных исследований, сердцем которого является Большой адронный коллайдер).

С точки зрения зонной теории проводимости графен **бесщелевой полуметаллический проводник,** его проводимость при нормальных условиях близка проводимости меди [61, 65]. Его электроны чрезвычайно чувствительны к воздействию внешнего электрического поля, поэтому подвижность носителей заряда μ в графене при комнатной температуре теоретически может достигать рекордных значений. Так при комнатной температуре μ = 200000 см^2/В·с, а при температурах близких к абсолютному нулю μ ~ 10^6 –10^7 см^2/В·с, что в 100 раз больше, чем у кремния и в 20 раз больше, чем у арсенида галлия (эти два полупроводника наиболее часто используют, наряду с германием, в высокотехнологичных электронных устройствах: интегральных схемах, диодах, детекторах, и т.д.). Как известно,

чем выше подвижность носителей заряда, тем быстрее и производительнее работают электронные устройства.

В двухслойном графене электроны проявляют свойства массивных дираковских фермионов. Эти свойства раскрылись при обнаружении двух новых типов целочисленного квантового эффекта Холла, соответствующих двум типам дираковских фермионов. Двухслойный графен есть полупроводник с управляемой запрещенной зоной.

Графен проявляет металлическую проводимость при отсутствии носителей заряда, когда в устройстве микронных размеров остается всего лишь несколько электрнов.

У графена обнаружили проявление **амбиполярногоэффекта электрического поля,** при котором электрическое сопротивление пластины меняется в ~ 100 раз. Если взять золотую тонкую пластинку, то её свойства всегда останутся металлическими. Электронные свойства графена можно изменять простым изменением напряжения на затворе. Графен можно перестраивать из состояния, близкого к нормальному металлу с концентрацией электронов ~ 10^{21} $см^{-1}$, до металла с такой же концентрацией дырок, минуя полупроводниковое состояние с невысокой концентрацией носителей заряда. При исследовании свойств графена оказалось **возможным управлять концентрацией носителей заряда** с помощью электрического поля. Прикладывая напряжение между листом графена и подложкой можно создать конденсатор с большой емкостью. Если прикладывать напряжение с различной полярностью, то можно допировать графен как электронами, так и дырками. Такая возможность управления концентрацией и типом носителей заряда очень важна с точки зрения наноэлектрнных приложений [65].

Если к двум параллельным изолированным диэлектриком листам графена присоединить два независимых электрода и с помощью электрического поля установить заданную концентрацию носителей заряда (в верхнем слое электронов, а в нижнем дырок), то такая электронно-дырочная система становится неустойчивой. При этом происходит **электрон-дырочное спаривание между слоями** и образуется сверхтекучая система пар композитных фермионов в бислое графена. Близкие аналоги такого спаривания – это спаривание электронов с противоположными спинами в обычных сверхпроводниках. Поэтому графен и структуры на его основе являются интересными объектами для реализации **сверхтекучести** и других когерентных эффектов.

Коллективные электронные колебания в однослойном графене представляют собой магнитоплазмоны [61]. В сильных магнитных полях отмечены аномалии квантового эффекта Холла: квантование удельной холловской проводимости $\sigma_{xy} = \nu e^2/h$ при $\nu = +2, +4, \ldots$.

Удельная проводимость графена никогда не падает ниже кванта проводимости $4e^2/h$, независимо от дефектов и числа слоев.

Полуметаллическая проводимость графена ограничивает его непосредственное применение в наноэлектронике. Из-за отсутствия области запрещенной зоны в спектре графеновый транзистор не может быть полностью заперт, поэтому ведутся поиски путей изменения электронных свойств графена с целью формирования в нём диэлектрической щели.

По результатам теоретических расчетов аллотропы графена (рис. 9.27) проявляют различные электронные свойства:

– полуметаллы (1 – графен, 9 – суперграфен);

– металлоподобные (1, 2, 6, 8, 10, 11,12);

– полупроводники (3–5, 7 и 13).

Сравнение структур с электронными свойствами, свидетельствует, что для возникновения запрещенной зоны в энергетическом спектре плоских углеродных сеток, они должны включать в качестве структурных единиц комбинации циклов $C_5+C_6+C_8$ (3) и C_4+C_5 (7) или фрагменты карбиновых цепей и циклов, (ширина зоны при этом достигает 0.76 – 1.47 эВ).

Сконструированы графеновые ленты с гетеропереходами путем объединения зигзагообразных полос разной ширины (рис. 9.37) [65]. Такие ленты–сверхрешетки проявляют различную спинполяризацию: в широкой части ленты спинполяризация исчезает, а в узкой части наблюдается антиферромагнитное упорядочение спинов.

При конструировании разноширокихлент **кресельного** типа в более широких участках происходит локализация электронной плотности, и таким образом формируются **квантовые точки.**

Деформации лент создают псевдомагнитные поля, превышающие 400 Тл, изменяющие электронные свойства графена.

Следует отметить, что электрическое поле в графите экранируется на длинах порядка расстояний между слоями, т.е. экранирование проявляется уже на уровне двух слоев. В многослойном графене электрическое поле может охватывать не более двух приповерхностных атомных плоскостей, оставляя без изменений остальной объем. Поэтому использование многослойных графитовых материалов в электронике бесперспективно [58].

9.3.3.2. Теплопроводность графена

Графен имеет самую высокую среди твердых тел теплопроводность при комнатной температуре, она составляет 4849–5300 Вт $м^{-1}К^{-1}$, что значительно выше, чем у чистого алмаза 3329 Вт $м^{-1}К^{-1}$ и однослойных углеродных нанотрубок 3500 Вт $м^{-1}К^{-1}$ (у меди – 398 Вт $м^{-1}К^{-1}$) [63]. Коэффициент теплопроводности графена в 10 раз больше коэффициента теплопроводности меди.

Переход от двумерной структуры к трехмерной, составленной из графеновых слоев, сопровождается снижением коэффициента теплопроводности. Такая зависимость обусловлена возникновением дополнительного механизма рассеяния фононов, связанного со взаимодействием между соседними слоями. Уже нескольких слоев достаточно, чтобы коэффициент теплопроводности такой структуры приблизился к значению, характерному для кристаллического графита ($\kappa \approx 2000$ Вт $м^{-1}К^{-1}$) [63].

Транспортные характеристики графена зависят от температуры и продолжительности термообработки: чем продолжительнее процесс обработки, тем выше значения коэффициентов теплопроводности и электропроводности образца. Транспортные характеристики графена, восстановленного из оксида, приведены в таблице 9.2.

Таблица 9.2.

Транспортные характеристики графена [63]

Образец	Теплопроводность, $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$	Электропроводность, σ 10^2 $Ом^{-1}м^{-1}$	Длительность обработки t, мин	Сопротивление контактов, R, кОм
1	2.87	62.2	60	120
2	0.87	6.21	5	2
3	0.14	6.53	5	130
4	–	19.5	20	300

Это связано с удалением с поверхности графена атомов кислорода, присутствие которых приводит к снижению значений транспортных коэффициентов. Теплопроводность индивидуального графена определяется характером распространения фононов вдоль графеновой плоскости. В идеальном бесконечном кристалле свободный пробег фононов ограничивается межфононными столкновениями, которые представляют собой проявление ангармонизма межатомных колебаний. В реальном кристалле рассеяние фононов на дефектах структуры приводит к уменьшению коэффициента теплопроводности. При этом среднее значение длины свободного пробега фонона зависит от размеров пленки графена, типа и концентрации дефектов, числа слоев, наличия или отсутствия подложки, ее природы и т.д.

Положение уровня Ферми определяется величиной $E_F = 0.049$ эВ, концентрация носителей на уровне Ферми $n = (E_F/h\upsilon_F)^2/\pi = 1{,}7 \cdot 10^{11} см^{-1}$, их тепловая скорость $\upsilon_F = 1 \cdot 10^8 см \cdot с^{-1}$ и подвижность $\mu \sim 20000$ $см^2 В^{-1} с^{-1}$.

Коэффициент теплопроводности графена зависит от множества факторов. Некоторое представление дает табл. 9.3.

Таблица 9.3

Значение коэффициента теплопроводности графена от условий приготовления и измерения [63]

Метод получения	Метод измерения	Условия измерения	Размеры графена, мкм	Диапазон температур	*к*, 2000 Вт $м^{-1}К^{-1}$
МРПГ*	Спектр. КР	Подвешенный 1 слой	≤ 5	300	4840–5300
МРПГ	Спектр. КР	Подвешенный, 2–4 слоя	5 – 15	300	2800–1300
CVD	Спектр. КР	Подвешенный 1 слой	3.8	300–500	2500–1400 + 50%
МРПГ	Эффект Зеебека	На подложке SiO_2	1.5–3.2 ширина, 9.5–12.5 длина	80–500	100–579 + 15%
МРПГ	Спектр. КР	Подвешенный	44	300	630
ВОГ*	Омический нагрев	Подвешенный	До 3	300	0.87
ВОГ	Омический нагрев	На подложке SiN	До 3	300	2.87

МРПГ* – микромеханическое расслоение графита, ВОГ* – восстановление оксида графена.

Теплопроводность графена определяется, главным образом, вкладом фононов, поэтому его теплопроводность рассчитывают по вкладу фононного механизма в перенос тепла. В идеальных кристаллах свободный пробег фононов ограничен межфононными столкновениями, которые представляют собой одно из проявлений ангармонизма межатомных колебаний. В реальных кристаллах точечные и протяженные дефекты, примеси и границы создают дополнительные объекты рассеяния и каждый из них определяется своим временем релаксации. Теоретические расчеты коэффициента теплопроводности графеновых листов размерами порядка 1 мм дают максимальное значение 5000 – 10000 Вт $м^{-1}К^{-1}$.

Температура Дебая для графена составляет около 2000 К.

Поверхностная плотность графена равна 0.77 $мг/м^2$ (сравнивать его с трехмерными материалами некорректно, однако напомним, что плотность графита составляет 2.1–2.5 $г/см^3$, а алмаза 3.5 $г/см^3$).

Оптические свойства. Графен поглощает лишь около 2.3 % видимого света независимо от длины волны падающего излучения. Это означает, что графен практически прозрачен. Это создает сложности идентификации и отделения графеновых слоев.

Самый тонкий из всех известных материалов графен проявляет рекордную жесткость, **механическую прочность и упругость,** он на два порядка прочнее стали. Что касается **двух его слоев**, то это качество размывается, вследствие того, что слои могут скользить друг относительно друга. Это приводит к принципиальному различию в композиционных материалах.

Однако механическая стабильность графена пока еще остается необъясненной.

9.3.4. Химические свойства

Особые химические свойства графена обусловлены его 2D-структурой с чрезвычайно большой удельной поверхностью – около 2675 $м^2 \cdot г^{-1}$. Идеальный однослойный графен можно рассматривать как гигантскую полиароматическую молекулу с широкой и доступной с двух сторон поверхностью, которая по аналогии с ненасыщенными органическими соединениями, способна вступать во взаимодействия с различными веществами, с кислородом, водородом, галогенами и т.д., образуя множество графеноподобных материалов [62, 70].

Отличительными особенностями графена являются: 1) графеновые листы, протяженные и сопряженные системы в сотни и тысячи раз больше по размерам, чем органические молекулы; 2) ароматическая система графена содержит только атомы углерода; 3) графен может быть функционализирован с двух сторон, поэтому химически более активен, чем многослойные графитовые пленки.

На подложке графен химически устойчив в воздухе при комнатной температуре. В качестве подложки для графена исследованы всевозможные материалы: пленки скотча, на котором он был впервые получен, металлы, оксиды и т.д. В значительной мере свойства графена зависят от материала подложки и особенностей контактирования с ней.

Реакции присоединения других атомов сопровождаются изменением типа гибридизации атомов углерода в сетке: $sp^2 \rightarrow sp^3$. При этом плоская пленка графена искривляется, и синтезируемые вещества имеют отличающуюся структуру и свойства.

Повышенной реакционной способностью обладают места с дефектами, в которых появляется напряженность структуры. Края графена – «зигзаг» или «кресло» – обладают разной реакционной способностью. Структура типа «зигзаг» термодинамически нестабильна и более активна.

Образование ковалентных связей графена может принципиально изменить его свойства. Так образование ковалентных связей с электроноакцепторными (кислородсодержащими) функциональными группами может привести к проводимости p-типа, а присоединение электронодонорных групп приводит к появлению проводимости n-типа.

К графену могут быть присоединены различные органические молекулы; особенно активно в химическом отношении ведут себя крайние атомы углерода. Они ведут себя как большинство органических соединений со свободными валентностями.

Реакции замещения атомов углерода ближайшими «соседями» по таблице химических элементов изучены теоретически, а не экспериментально. Замещение атомов углерода электронными аналогами Si, Ge, Sn, Pb сопровождается закономерным увеличением длин межатомных связей, уменьшением энергии когезии и уменьшению ширины запрещенной зоны.

Изучено замещение атомов углерода атомами бора и атомами азота. Индивидуальные особенности электронного строения и реакционной способности атомов в подобных системах накладывают ограничения на возможность существования гексагональных сеток $B_xC_yN_z$, что приводит к эффектам атомного упорядочения или к неустойчивости планарных структур. Рассчитаны их электронные и транспортные свойства, которые позволяют надеяться на возможность использования в современной электронике.

Например, реакции амидирования протекают в несколько стадий [10]. Сначала обработка кислотой приводит к образованию карбоксильных групп, затем их активируют тионилхлоридом

$$\text{графен–COOH} + SOCl_2 \rightarrow \text{графен–COCl} + SO_2 + HCl$$

На следующей стадии в реакционную среду добавляют октадециламин:

$$\text{графен–COCl} + \text{n-}C_{18}H_{37}NH_2 \rightarrow \text{графен–CONH}C_{18}H_{37\text{-n}} + HCl$$

Реакции **циклоприсоединения** азометилинидов к бездефектным графенам происходит в дисперсиях графена в пиридине, причем взаимодействие происходит не только по краям графена, но и по поверхности графеновых листов.

9.3.5. Химические производные графена

Графен, как уже упоминалось, имеет большую удельную поверхность, но вступает в различные химические реакции с кислородом, водородом, галогенами и т.д. весьма неохотно, образуя нестехиометрические дефектные структуры или новые материалы [14, 37, 62, 69].

Оксид графена (известен еще с 1859 года) получается окислением чешуек графита каким-либо сильным химическим окислителем (например, безводной серной кислотой, нитритом натрия или перманганатом калия).

При воздействии на графит сильных газообразных окислителей происходит окисление внутренних слоев графита. Это сопровождается увеличением межслоевого расстояния в кристаллах и снижением энергии взаимодействия между слоями. В результате облегчает-

ся возможность разделения графитовых слоев в жидкой фазе, что позволяет синтезировать образцы оксида графена с поперечными размерами порядка сотен микрометров. Степень окисления и химический состав образующихся при этом оксидов определяются условиями процесса, типом исходного графита, составом и свойствами окислителей. Присоединение атомов кислорода изменяет тип гибридизации атомов углерода в сетке с sp^2 на sp^3.

Оксид графена – химически и структурно неоднородная система [62, 63]. Окисленные области беспорядочно чередуются с неокисленными фрагментами, встречаются связи С–О–С и С–О–О–С и даже могут присутствовать ОН–группы, при этом наблюдается локальное «вспучивание» пленки в окисленных областях. Существенное влияние на структуру окисленного графита оказывает присутствие молекул воды, в результате которого межслоевое расстояние в кристалле возрастает от 0.34 нм до 1.2 нм. Гидрофильность слоев оксида графита дает возможность их разделения в результате длительного перемешивания или ультразвукового воздействия на водную суспензию, содержащую высокодисперсный оксид графена.

Графенооксидная бумага состоит их нескольких листов. Она состоит из неповрежденных графитовых областей с вкраплениями sp^3–гибридизированных атомов углерода, содержащими гидроксильные и эпоксидные функциональные группы на верхней и нижней поверхностях каждого листа, и sp^2–гибридизированного углерода, содержащего карбонильные и карбоксильные группы, преимущественно на краях листа. Графенооксидная бумага состоит из ароматических «островков» переменного размера, которые не окислены и отделены друг от друга алифатическими 6–координированными кольцами. Углерод, присоединенный к ОН–группам, образует несколько искаженную тетраэдрическую конфигурацию, которая проявляется в некоторой деформации слоев. Функциональные группы перпендикулярны плоскости графита и лежат выше и ниже углеродной сетки, образуя слой кислородных атомов переменной концентрации.

Более однородной структурой обладают графан и фторографен [62, 63, 67, 68].

Графан – гидрированный графен С–Н, получается при взаимодействии графена с водородом при комнатной температуре, тип гибридизации атомов углерода в сетке изменяется с sp^2 на sp^3 и плоскость превращается в гофрированную поверхность, **с двух сторон** которой (в идеале симметрично) располагаются атомы водорода. При этом возможно существование двух благоприятных конформаций: «кресло» и «ванна», из которых более выгодной является «кресло», где атомы водорода чередуются с двух сторон (рис. 9.33).

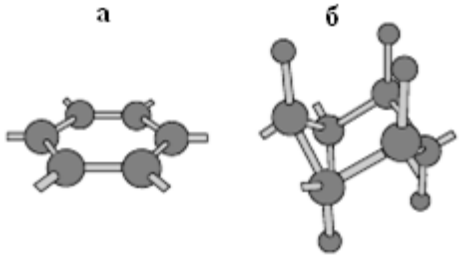


Рис. 9.33. Сравнительное изображение фрагментов кристаллической структуры графита (*а*) и графана (б) [62]

Прямая обработка графита водородом не приводит ни к образованию графана, ни к интеркаляции водорода [63]. Адсорбция атомов водорода происходит путем формирования графановых островков как минимум по 24 атома водорода (в соответствии с правилом ароматичности). Реакция гидрирования графена является обратимой, т.е. графан превращается в графен отжигом в инертной атмосфере при температуре ~ 450°С. Эта особенность, с одной стороны, позволяет регулировать степень покрытия графена водородом и получать нестехиометрический графан CH_{1-x} с заданными электронными свойствами (рис. 9.34). С другой стороны, графановые структуры чрезвычайно чувствительны к окружающей среде, что обусловливает их нестабильность.

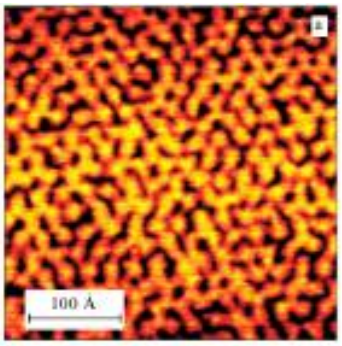


Рис. 9.34. Частично гидрированный графен с атомами водорода, расположенный в виде муара на поверхности Ir(111), изображение получено в эксперименте с помощью сканирующей туннельной микроскопии [65]

Связывание p_z–орбиталей с атомами водорода в графане сопровождается изменением типа гибридизации $sp^2 \rightarrow sp^3$, тетраэдрической алмазоподобной координации атомов углерода. Поэтому графан (и фторграфан) можно рассматривать как представителей алмазоподобных пленок CH_x с поверхностью (111), покрытой водородом (или фтором). Структуры подобных пленок $CH(C_2H)$, образующихся из двух (трех) графеновых слоев при полном покрытии поверхностей химически адсорбированным водородом, были названы **диаманами** [65]. Графан и диаманы представляют собой непрерывный ряд алмазоподобных структур с постепенно увеличивающейся толщиной. Диаманы пытаются получить помещением биграфена в разряд водородной плазмы. Диэлектрические и высокие механические свойства пленок диамана позволят использовать его в оптоэлектронике.

Гидрирование графена и изменение типа гибридизации с sp^2 на sp^3 приводит к переходу его в состояние широкозонного полупроводника с шириной запрещенной зоны ~ 3.5 эВ.

Графан нестабильное соединение при комнатной температуре.

Представляют интерес физические свойства гибридных структур графен–графан, особенно графен с линейными дорожками графана, с алмазоподобными линейными участками. Они как графеновые ленты, ограничены с двух сторон высоким потенциальным барьером, сформированным графаном.

Графон – пока гипотетическая топологическая разновидность структуры графана, в которой атомы водорода располагаются только с одной стороны графеновой сетки.

Фторграфан – химически фторированный графен – имеет совершенную структуру, получен в виде бумажных листов. Он проявляет высокие механические свойства, структурную, химическую и термическую стабильность вплоть до 400°С. Это позволяет предложить графен для защитных покрытий вместо тефлона в углеродной микроэлектронике и оптоэлектронике. Фторграфан наиболее стабильный из всех исследованных изоэлектронных графанов – хлоридов, бромидов, иодидов. Получают фторографан методом адсорбции атомов фтора на поверхности графена или расщеплением кристаллов фторграфита ультразвуком в растворе изопропилового спирта.

Фторграфан – широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны ~ 3.1 – 3.8 эВ с высоким электрическим сопротивлением. Фторграфан обладает высокой механической прочностью: модуль Юнга ~ 0.3 ТПа, заметно меньше, чем у чистого графена, но в полтора раза больше, чем у стали.

Графан (и фторграфан) можно рассматривать как одни из первых представителей ряда алмазоподобных пленок. Реально получаемые алмазоподобные пленки имеют толщину несколько микрометров, при которой квантовые эффекты не влияют на электронную структуру материала.

Большинство известных производных графена получены путем различных реакций взаимодействия с водными дисперсиями графеновых слоев либо с оксидом графена [63].

В последнее время активно исследуют процессы нанесения каталитических наночастиц металлов на поверхность графена с целью создания нанокомпозиционных материалов.

9.3.6. Неуглеродные однослойные материалы

Синтезированы неуглеродные однослойные материалы – структурные аналоги графена (рис. 9.35–9.37) [37].

Силицен – кремниевый аналог графена синтезирован в виде лент и пленок на поверхности серебра (рис. 9.35).

Рис. 9.35. СТМ-изображение силиценового листа (слева) и силиценовых лент (справа) [37]

Гидрирование силицена происходит с образованием фазы SiH – **силикана**. При равномерной адсорбции фаза SiH_{1-x} ($0< x < 1$) **силикан**, как и графан, сохраняет металлоподобные свойства. В интервале $x \approx 0.25$ адсорбция водорода происходит с образованием островковых структур и **силикан** проявляет полупроводниковые свойства. Электронные свойства силиценовых лент регулируют путем изменения их ширины и функционализацией краев лент.

Германен – германиевый аналог графена пока остается гипотетическим материалом.

Бинарные графеноподобные формы элементов IV группы исследованы теоретически, все они полупроводники с шириной запрещенной зоны закономерно уменьшающейся в ряду SiC>GeC>SnC>GeSi>SnSi>SnGe.

Следует отметить, что чистый графен обладает минимальными параметрами решетки и максимальными значениями когезии и жесткости.

Белый графен или гексагональный нитрид бора **h-BN –** ближайший изоэлектронный и изоструктурный аналог графена. Получены и изучены теоретически и частично экспериментально физические и химические свойства белого графена, его дефектов, ленточных и сетчатых форм.

Богатый набор графеноподобных сеток можно сконструировать для системы

B–C–N путем частичного замещения в графене атомов углерода на атомы бора и (или) азота. Однако особенности строения электронных оболочек и реакционной способности атомов такой системы приводят к различным эффектам упорядочения и нестабильности планарных структур.

Изучены теоретически графеноподобные структуры фаз $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, дихалькогениды металлов.

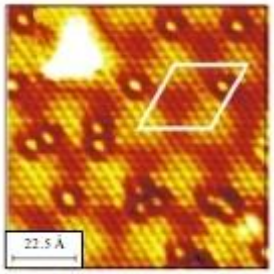


Рис. 9.36. СТМ-изображение однослойной графеноподобной пленки ZnO толщиной 2,2 монослоев, синтезированной на поверхности Ag(111) (выступающие островки соответствуют атомам третьего слоя) [37]

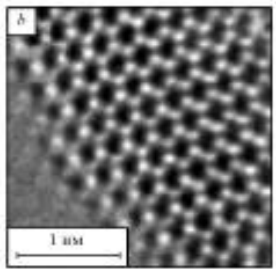


Рис. 9.37. СТМ-изображение слоя MoS_2 [37]

Дихалькогениды переходных металлов имеют слоистую структуру с укладкой молекулярных монослоев типа {S–Mo–S}вдоль оси с. Эти слои состоят из гексагональной сетки атомов металла, заключенной между плоскими сетками атомов халькогена. Связи внутри слоя прочные ковалентные, между слоями {S–Mo–S}{S–Mo–S} – слабые ван-дер-

вальсовы, поэтому для получения изолированных сеток дихалькогенидов успешно используют метод микромеханического расслаивания (рис. 9.37). Этот метод используется и для получения графена. **Графитоподобные карбиды металлов** образуют два типа соединений: графен с регулярно расположенными адсорбированными атомами металлов и выделением единичных карбидных слоев (так называемых наноламинатов). Однако при синтезе таких материалов проявляется склонность атомов металлов к агрегированию с образованием собственных металлических кластеров.

9.3.6. Перспективы использования графена

«В графене мы получаем уникальное сочетание свойств, которое нигде больше не встречается: проводимость и прозрачность, механическая прочность и эластичность. Графен может успешно заменить множество материалов в огромном числе существующих приложений» [58]. Уникальное сочетание свойств способствует появлению принципиально новых приложений [37, 56–71].

1. Графит издавна использовали для электронно-микроскопических исследований методом реплик (вакуумным напылением углерода на исследуемые образцы) для относительно небольших увеличений. Для более тонких исследований с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) графеновые подложки используют для изучения биологических и других образцов. Графеновые мембраны уже продаются несколькими компаниями в США и Европе. Механическая прочность графена обеспечивает достаточную жесткость и простоту приготовления образцов, кроме того, он имеет высокий порог радиационных повреждений (порядка 80 кэВ). Одноатомный слой графена обеспечивает наивысшую степень контрастности. За счет высокой кристаллографической упорядоченности графен имеет мало дифракционных рефлексов, которые легко можно отфильтровать и получать изображения не искаженные наличием подложки.

2. Изготовление прозрачных проводящих покрытий. Графен необычайно оптически активен, его монослой поглощает довольно большую долю падающего света (2.3%), что значительно меньше, чем у других материалов, используемых в настоящее время для создания прозрачных проводящих покрытий. Сочетание низкого электрического сопротивления, высокой химической стабильности и механической прочности при таком коэффициенте поглощения делает графен привлекательным материалом для оптоэлектронных устройств (от солнечных батарей до жидкокристаллических и сенсорных экранов). Устройства подобного рода на основе графена почти по всем показателям лучше, чем используемые в настоящее время приборы на основе оксида индия-олова.

3. Наиболее обсуждаемый и популярный проект использования графена как нового «фундамента» микроэлектроники, который должен заменить существующие технологии на базе кремния, германия и арсенида галлия. Высокая подвижность зарядов вместе с атомарной толщиной делают графен идеальным материалом для создания быстрых полевых транзисторов, основе микроэлектронной промышленности. Уже создан графеновый транзистор, работающий на частоте 100 ГГц, быстродействие которого в 2,5 раза превышает быстродействие транзистор такого же размера на кремниевой основе.

4. Уникальное сочетание электронных, химических, механических и оптических свойств графена может быть использовано для создания **новых композиционных материалов**. Будучи прочнейшим и одним из самых жестких материалов (модуль Юнга ~1 ТПа), графен можно использовать для армирования высококачественных композитов. Его одноатомная толщина придает ему максимально возможную прочность на изгиб, он может быть идеальным ограничителем образования трещин.

5. Очень сильный сигнал графена в комбинационном спектре (самые большие пики в спектре комбинационного рассеяния за счет однофотонных и двухфотонных резонансов) позволит обнаружить накопление напряжений в композиционных материалах (что очень важно, например, в ядерной энергетике).

6. Перспективно использование графеновых лент разной ширины и с разными краями для спинтроники.

7. Уже началось использование «смятого» графена в качестве электродов в ионисторах – **конденсаторах с огромной емкостью**, порядка 1 Ф (фарад) и больше.

8. На основе графена создаются высокочувствительные газовые сенсоры, ведь графен практически является поверхностью без объема, может обнаруживать очень малые количества вещества, даже единичные молекулы газов!

9. Исключительная механическая прочность и высокое кристаллическое совершенство позволяют использовать графен для создания газовых барьеров и тензодатчиков, наноэлектромеханических устройств.

9. С помощью графена проведено секвенирование (расшифровка) ДНК.

10. Разработан способ лечения злокачественных новообразований с помощью графена и лазера.

Следует отметить, что наряду с множеством прогнозов технологического использования графена и графеноподобных материалов (от графеновой квантовой электроники, до аэронавтики) возникает много проблем [37, 56, 58, 59, 64, 65]. Это трудности синтеза высококачественных и недорогих листов графена большой площади. Внушает оптимизм последнее совместное достижение корейских, сингапурских и японских ученых, которые получили 30 дюймовые графеновые листы методами, которые могут быть автоматизированы, что позволит поставить производство двумерного углерода на поток.

9.4. Фуллерены

9.4.1. Краткая история открытия

Первые большие углеродные кластеры – фуллерены – были обнаружены в 1985 г., а в 1996 г. Г. Крото, Р.Е. Смолли и Р.Ф. Керл получили Нобелевскую премию по химии за это открытие [75, 81]. Инициатором поиска был Г. Крото, который использовал лазерное испарение и масс–спектроскопию для получения и исследования малых углеродных кластеров. Он обратил внимание на одиночный пик в масс-спектре, который появляется при определенных условиях получения углеродных кластеров. Этот пик соответствовал кластеру C_{60}, который и был впоследствии назван фуллереном.

Возможность существования сферических высокосимметричных молекул углерода была предсказана еще в 1970 г. японскими учеными Осава и Иошида. В 1973 российские ученые Бочвар и Гальперн теоретическими расчетами доказали стабильность таких молекул [5].

Первыми получили экспериментальные свидетельства существования фуллеренов в продуктах электродуговой возгонки графита, по-видимому, авторы [76]. В 1983 г. они опубликовали «двугорбый спектр» (рис. 9.38). Интенсивные исследования свойств фуллеренов начались лишь в 1991 г., после того как В. Кретчмеру, Д.Р. Хоффману и их соавторам удалось разработать производительный способ получения этих веществ [76]. Тогда это была возгонка графита в электрической дуге, омываемой потоком гелия: в собираемой саже обнаруживалось до 15% C_{60} [76]. В 1991г. было открыто соединение K_3C_{60} – сверхпроводник с критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 18$ К, вскоре был получен $RbCs_2C_{60}$с рекордной $T_c = 35$К.

В лабораторных условиях фуллерены получают путем лазерного или дугового испарения углерода и последующего разделения по массам с помощью масс-спектрометра. В молекулярном пучке, образовавшемся после лазерного нагрева углерода, присутствуют кластеры с числом атомов углерода от 1 до 24. При этом встречаются кластеры как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода. Если углеродную плазму направить в газодинамический поток гелия, то процесс расширения плазмы замедляется, малые кластеры агрегируются в более крупные.

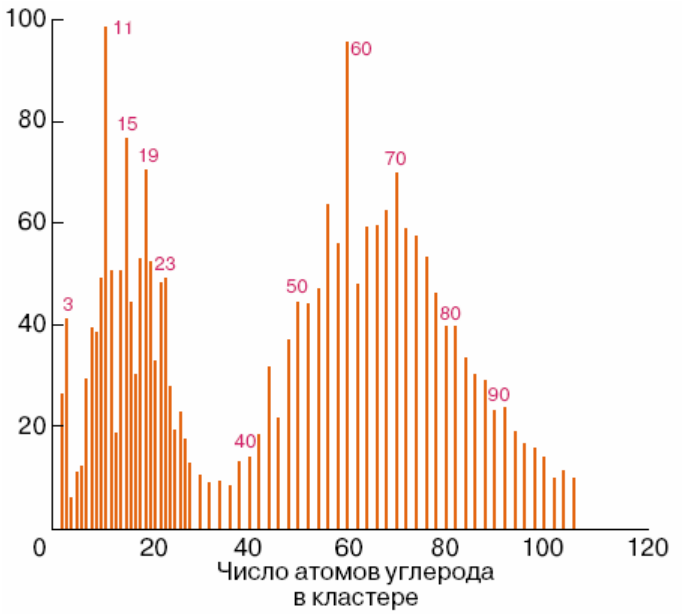


Рис. 9.38. Масс–спектр углеродных кластеров [80]

В масс-спектре имеются линии, указывающие на образование кластеров с числом атомов углерода от 40 до 100. Удивительная особенность второй части спектра заключается в том, что в ней присутствуют только кластеры с четным числом атомов углерода. Увеличивая время пребывания кластеров в зоне соударений, авторы [77] добились того, что спектр (рис. 9.38) преобразовался в спектр с единственным пиком C_{60} и с небольшим пиком C_{70}. При этом полный набор четных кластеров от C_{40} до C_{100} преобразовался в C_{60} с небольшим содержанием C_{70}. Объяснили этот факт уникальной стабильностью C_{60} и предложили для этой молекулы структуру, которая известна всем любителям футбола – футбольный мяч с пятиугольниками и шестиугольниками (рис. 1.5, 1.6, 9.39), он является геометрическим образом молекулы фуллерена.

9.4.1. Состав и строение фуллеренов

Простейшей среди многочисленного семейства фуллеренов является молекула, состоящая из 20 атомов углерода (рис. 4.15). В настоящее время установлено существование большого числа фуллеренов (рис. 1.5, 2.5,; 4.18 а, б; 4.20 в, 9.7, 9.39 – 9.45) [75–111].

Наиболее изучены строение и свойства фуллерена C_{60}, устойчивый изомер которого состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольных циклов (рис. 9.39). Геометрически она представляет собой усеченный икосаэдр и по номенклатуре ИЮПАК обозначается символом (C_{60} – I_h). В круглых скобках даются химический состав и группа симметрии, в квадратных – число атомов в кольцах. Молекула содержит 90 ребер.

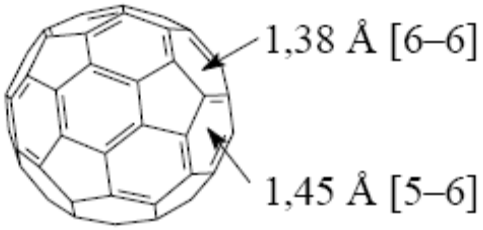


Рис. 9.39. Расположение двойных связей в молекуле C_{60} [122]

Устойчивая структура многогранника из 60 вершин была известна давно, ещё знаменитый Леонардо да Винчи использовал эту геометрическую фигуру для иллюстрации книги Луки Пачоли о золотом сечении (рис. 9. 40).

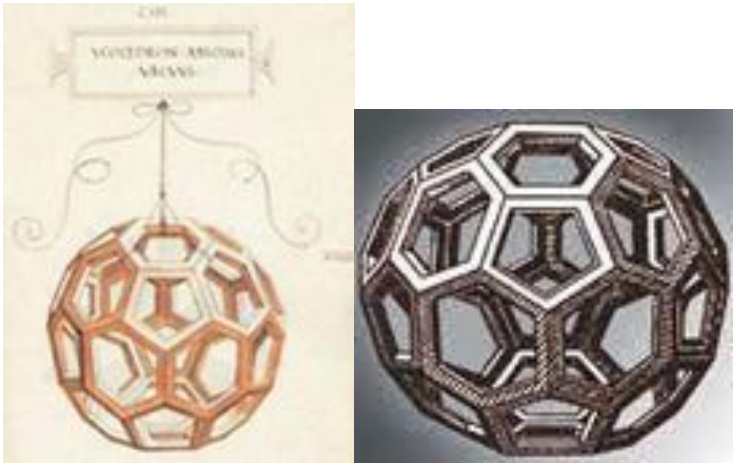


Рис. 9.40. Иллюстрация Леонардо да Винчи к книге Луки Пачоли «Божественная пропорция» 1509 г. и сконструированная им модель усеченного икосаэдра

На рис. 9.41 представлено изображение распределения плотности валентных электронов наиболее стабильного представителя углеродных кластеров фуллерена C_{60} в фуллерите [113].

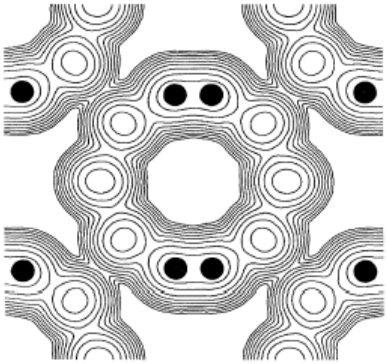


Рис. 9.41. Распределение плотности валентных электронов фуллерена C_{60} в плоскости (010) [113]

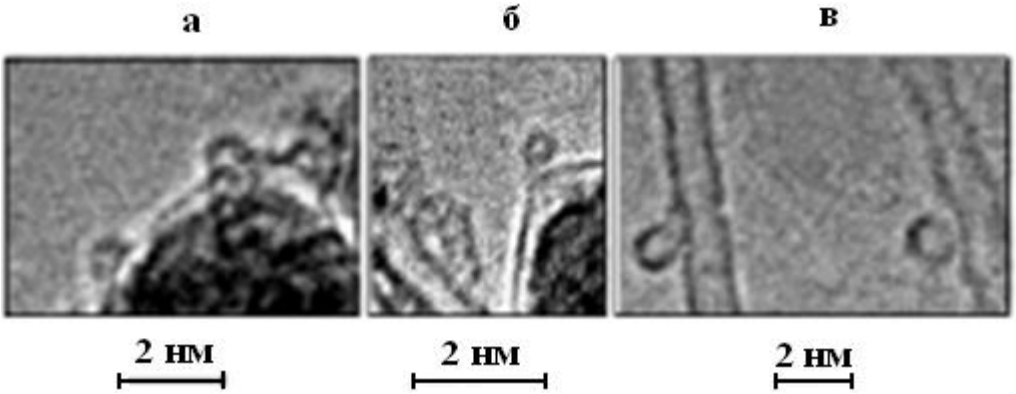


Рис. 9.42. Микрофотография (просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения) фуллеренов на поверхности частицы железа (a), на поверхности углерода, покрывающего катализатор (b) и на поверхности нанотрубки (c) [123]

Радиус молекулы C_{60} равен 0.3512 нм, длина короткой связи С–С (общей у пятиугольников и шестиугольников) – 0.1391 нм, длина другой связи С–С (общей у шестиугольников) – 0.1455 нм. Пятиугольники между собой не сочленяются.

При определенных условиях могут существовать и менее стабильные изомеры C_{60}, однако каждая пара смежных пятиугольных циклов вносит в энергию дестабилизации структуры C_{60} – I_h примерно одинаковый вклад, равный 1.0 ± 0.2 эВ. Подобно многим мо-

лекулам, икосаэдрический 60–атомный углеродный кластер способен образовывать молекулярные кристаллы со слабыми ван-дер-ваальсовыми связями между молекулами.

Фуллерен C_{70} («мяч для регби», «дыня») является следующим после C_{60} стабильным фуллереном (рис. 9.43), один из 8149 изомеров которого соответствует правилу изолированных пятиугольников. Он содержит 25 шестиугольных и 12 пятиугольных циклов, его рекомендовано обозначать (C_{70} – D_{5h}) [55, 82]. Длины связей С–С меняются в пределах от 0.137 до 0.147 нм. Наиболее короткие связи соединяют вершины двух различных пентагонов. Наиболее длинные связи расположены в пятичленных циклах. «Высота» молекулы равна 0.78 нм, а экваториальная часть имеет диаметр 0.694 нм. Формально кластер C_{70} – D_{5h} может быть получен из двух половинок кластера C_{60} в результате вставки пяти пар атомов углерода в экваториальной плоскости.

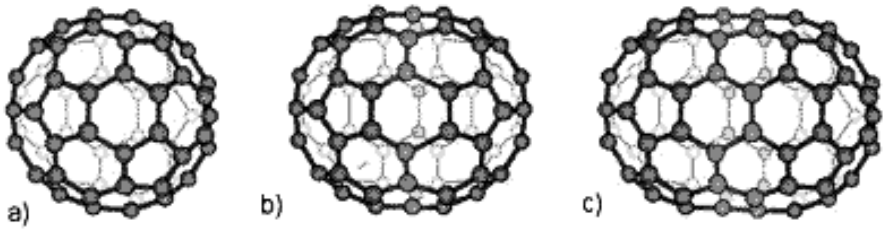


Рис. 9.43. Фуллерены: a) C_{60}, b) C_{70}, c) C_{80}

Фуллерен C_{80} первый высший фуллерен после C_{60}, один из изомеров которого имеет симметрию усеченного икосаэдра I_h. Однако его не удалось выделить в виде «пустой» молекулы.

Число изомеров кластеров C_n быстро растет с ростом *n* даже если ограничиться фуллереновыми структурами, которые содержат только пяти и шестичленные циклы. Квантовомеханические расчеты свидетельствуют о стабильности гигантского фуллерена C_{540} икосаэдрической симметрии, однако образование полых гигантских сферических частиц маловероятно. Некоторые из гигантских кластеров кроме сферической могут иметь цилиндрическую форму или образовывать сложные сетчатые структуры – капсулены, барреленены, тубулены, бочонки, торены и т.д.

Гиперфуллерены – гигантские фуллерены, луковичные структуры, онионы – состоят из вложенных одна в другую оболочек (рис. 1.9, 9.44, 9.45). Как было показано расчетами, они являются наиболее стабильными структурами углерода [95–97].

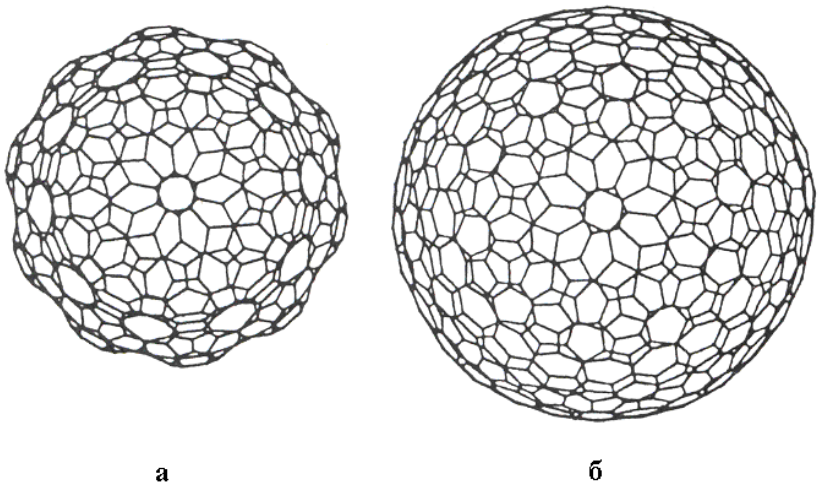


Рис. 9.44. Фуллерены C_{420} (а) C_{600} (б) (симметрия I_h) [97]

Наименьшая оболочка гиперфуллеренов соответствует C_{60}, следующая за ней – C_{240}, и так далее. Например, запись $C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{960}@C_{1500}$, означает, что фуллерен C_{60} расположен внутри фуллерена C_{240} и т. д. Знак @ указывает на расположение атома или

группы атомов внутри соответствующего фуллерена. Разница радиусов таких образований примерно соответствует расстоянию между плоскими углеродными слоями графита. Гигантские фуллерены с числом атомов 240, 540, 960 и 1500 имеют икосаэдрическую симметрию. Одной из моделей для луковичных структур является схема концентрических фуллеренов симметрии $\boldsymbol{I_h}$ со строго определенным количеством атомов N, где $N = 60\ b^2$, а b – номер оболочки.

Такие многослойные углеродные частицы с размерами слоев ~ 0.335 нм называют **онионами** (рис. 1.9, 4.45, 9.45).

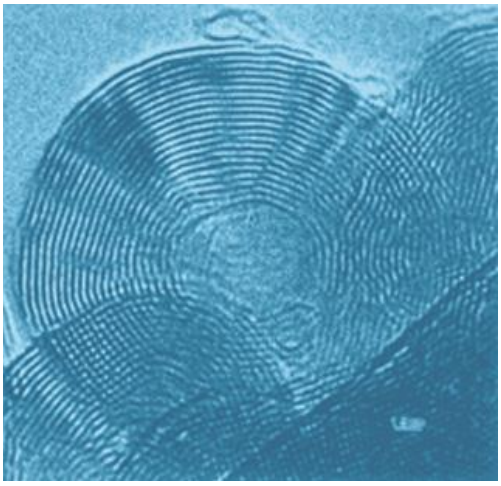


Рис. 9.45. Изображение многослойного гиперфуллерена в электронном микроскопе высокого разрешения

Образование луковичных структур может происходить под воздействием интенсивного пучка электронов на частицы аморфного углерода, полиэдрические графитизированные частицы углерода или многослойные углеродные нанотрубки. Углеродные луковицы нестабильны и разрушаются после облучения. Так интенсивное облучение электронным лучом углеродных луковиц при температуре 700°C в течение часа приводит к образованию алмазной структуры в сердцевине луковицы [97].

9.4.2. Закономерности строения молекул стабильных фуллеренов

Возможность получения фуллерена в чистом виде определяется его термодинамической и кинетической стабильностью. Стабильным считается фуллерен, который удается синтезировать (термодинамическая стабильность), и реакционная способность которого позволяет достаточно долгое время сохранять неизменными его свойства в обычных условиях, т.е. на воздухе при комнатной температуре (кинетическая стабильность). Фуллерены, сигналы которых наблюдаются в масс-спектре, но которые не удается выделить и охарактеризовать, считают нестабильными [102].

Наиболее полно условиям стабильности удовлетворяют фуллерены C_{60} и C_{70}. Их свойства и реакционная способность хорошо изучены, так как это наиболее доступные из всех известных фуллеренов. Например, C_{60} в обычных условиях может «жить» годами, тогда как некоторые высшие фуллерены существуют часы, минуты, а некоторые – секунды.

Обобщение известных экспериментальных исследований позволяет выделить наиболее важные правила стабильности углеродных полиэдров [79– 86, 89, 102].

1. Наиболее стабильны фуллерены имеющие вид полиэдров, в которых каждый атом углерода имеет координационное число 3.

2. Более стабильны фуллерены, содержащие только пяти– и шестичленные циклы.

3. Более симметричные фуллерены – стабильнее.

4.Более стабильные структуры имеют фуллерены, в которых пентагоны не касаются друг друга(IzolatedPentagonRule, IPR) – важнейшее условие стабильности фуллеренов, то есть каждый пентагон окружен пятью гексагонами и имеет общие ребра только с гексагонами. Представителями фуллеренов, удовлетворяющим **правилу изолированных пентагонов**, являются бакмистерфуллерен – C_{60}, C_{70} и др. Фуллерен C_{60} содержит 12 пентагонов и 20 гексагонов, теоретически возможны 12500 вариантов расположения двойных и одинарных связей в этой структуре, но наиболее стабильна структура, в которой отсутствуют двойные связи в пентагонах.

В фуллеренах C_n, где n> 70, всегда есть изомер, подчиняющийся правилу изолированных пентагонов, и число таких изомеров быстро возрастает: найдено 5 изомеров для C_{78}, 24 для C_{84} и 40 для C_{90}. Общее число фуллеренов, структура которых удовлетворяет правилу изолированных пентагонов, начиная от C_{60} до C_{94}, составляет 300.

В структуре C_{60} (рис. 9.39, 9.43) пентагоны внедрены в гексагональные графитовые плоскости, допускающие электронную sp^2–гибридизацию. В результате образуется структура с полостью без свободных связей, стабилизированная за счет π-связей. Уникальность 5/6-кольцевой структуры C_{60} заключается в том, что все атомы эквивалентны, пентагоны изолированы и напряжения связей минимальны. Если в структуре фуллерена встречаются два смежных пентагона, то энергия дестабилизации структуры I_h–C_{60} повышается на 10±01 эВ.

Молекула фуллерена C_{60} содержит 30 слабосопряженных двойных связей и ведет себя как **электронодефицитный сферический полиолефин – супералкен.** Именно этим в отличие от графита обусловлена достаточно высокая реакционная способность фуллерена. В связи с электронодефицитностью C_{60} основным типом его химических превращений должны быть реакции по двойной связи 6–6, в частности реакции нуклеофильного, радикального и циклоприсоединения. Следует учитывать, что нуклеофильным присоединением обычно называют взаимодействие электронодефицитных алкенов, в которых π–электронная плотность по тем или иным причинам уменьшена (например, если они содержат оттягивающие на себя электронную плотность акцепторные заместители), с нуклеофилами – частицами, несущими отрицательный заряд или неподеленную пару электронов.

Сферическая молекула C_{60} сильно напряжена, так как обычно плоские ароматические шестичленные (бензольные) кольца должны быть изогнуты для построения сферы (энергия напряжения δH_f = 2.42 кДж/моль на каждый атом углерода), что служит причиной меньшей термодинамической стабильности фуллерена по сравнению с графитом (δH_f = 0 кДж/моль). Поэтому движущей силой реакций присоединения к фуллерену C_{60} является уменьшение напряжения в фуллереновом каркасе. Действительно, реакции, ведущие к образованию насыщенных sp–гибридизованных атомов углерода, снимают такое напряжение. В связи с этим в большинстве случаев реакции присоединения экзотермичны.

Все фуллерены, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, можно подразделить на две группы: в первую группу входят фуллерены, которые можно получить, но они пока не получены; вторую составляют фуллерены, которые не могут быть получены вследствие их нестабильности из-за структурных особенностей молекул. Нестабильность может быть обусловлена неблагоприятной электронной структурой (наличием в молекуле неспаренных электронов или открытой электронной оболочки) и напряженностью молекулы, определяемой ее топологией при замкнутой оболочке.

5. Еще одна закономерность стабильных фуллеренов – **наличие характерных субструктур: кораннуленовой, индаценовой, короненовой и периленовой** (как и у их ароматических аналогов: индацена, перилена, кораннулена, коронена и др.). На рис. 9.46 представлены четыре типа таких субструктур.

Анализ электронной структуры стабильных (выделенных) фуллеренов позволил выявить общие закономерности их строения: все стабильные фуллерены 1) являются структурами с замкнутой электронной оболочкой и характеризуются относительно равномер-

ным распределение пятичленных колец по сфере; 2) включают кораннуленовую и индаценовую субструктуры, характерные для наиболее стабильных фуллеренов C_{60} и C_{70}. В их молекулах возможно также присутствие периленовой и короненовой субструктур.

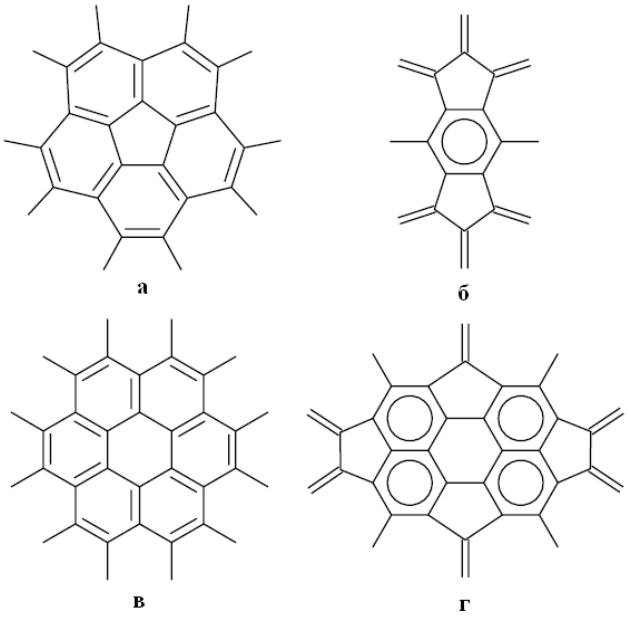


Рис. 9.46. Характерные субструктуры стабильных фуллеренов:
кораннуленовая (а), индаценовая (б), короненовая (в), периленовая (г) [102]

Последние существенно дестабилизируют молекулы фуллеренов; с увеличением числа атомов углерода в молекуле дестабилизирующее действие таких субструктур ослабевает.

Кроме того, следует отметить, что более стабильные фуллерены имеют большее значение полной энергии и энтальпии образования в расчете на один атом.

9.4.3. Физические свойства молекул фуллеренов

Свободные молекулы фуллеренов получают при нагревании фуллерита в вакууме до температур около 670К (температура деградации фуллерита около 1400 К). Они обладают высокой прочностью. Если ионы C_{60}^{+} разогнать до скорости 20000 км/час (что соответствует энергии примерно 80 эВ), то при соударении с поверхностью углерода или кремния он отскакивает от поверхности как резиновый мячик без разрушения.

Полная диссоциация молекул C_{60} на атомы в фуллереновом газе достигается при 3000–4000 К (в зависимости от давления) и соответствует энергии соударений всего 0.3–0.4 эВ [79].

Формальная оценка **модуля сжатия *B*** отдельной молекулы фуллерена C_{60} составляет 720 – 900 ГПа, т.е. молекула «менее сжимаема», чем кристалл алмаза (**B** ≈ 450 ГПа); сжимаемость мягкого графита **B** ≈ 34 ГПа [93]. Кристаллы из C_{60}, образующие гранецентрированную кубическую решетку, при нормальных условиях имеют высокую сжимаемость, в 50 раз выше, чем у отдельной молекулы.

Молекула фуллерена может аккумулировать большое количество энергии, вплоть до 30 эВ, сохраняя при этом высокую стабильность и способность существовать с высокой энергией колебательного возбуждения.

Если молекулу фуллерена бомбардировать частицами с высокой энергией, то она распадается на фрагменты. Среди них есть две группы кластеров с числом атомов углерода от 1 до 20 и от 40 до 60 (только с четно-углеродными кластерами). Кластеры с числом атомов углерода до 12 имеют линейную форму, от 12 до 30 – преобладают циклы и бициклы, после 32 – появляются сферически замкнутые структуры.

При электронных ударах C_{60} образуются катионы C_{60}^{+},C_{60}^{2+}, C_{60}^{3+}, и даже C_{60}^{4+}. При бомбардировке фуллеренов частицами с относительно большой регулируемой энергией получаются **эндофуллерены**.

Энергия ионизации молекул фуллерена C_{60} составляет 7.667±0.001 эВ (с увеличением числа атомов углерода она уменьшается), а **энергия сродства** к электрону – 2.57±0.01 эВ, она увеличивается с ростом числа атомов углерода n (рис. 9.47).

С увеличением числа атомов углерода в фуллеренах энергия ионизации уменьшается, а энергия сродства к электрону – увеличивается [84]. Значения энергии ионизации и относительно высокое значение энергии сродства указывают на то, что фуллерены могут проявлять как донорные, так и акцепторные свойства – довольно редкое явление в химии.

Работа выхода электрона с поверхности фуллерена равна 3.5–6.5 эВ, т. е. оказывается на границах интервала энергии сродства и энергии ионизации, что открывает широкие возможности для получения как положительных, так и отрицательных ионов фуллеренов [84].

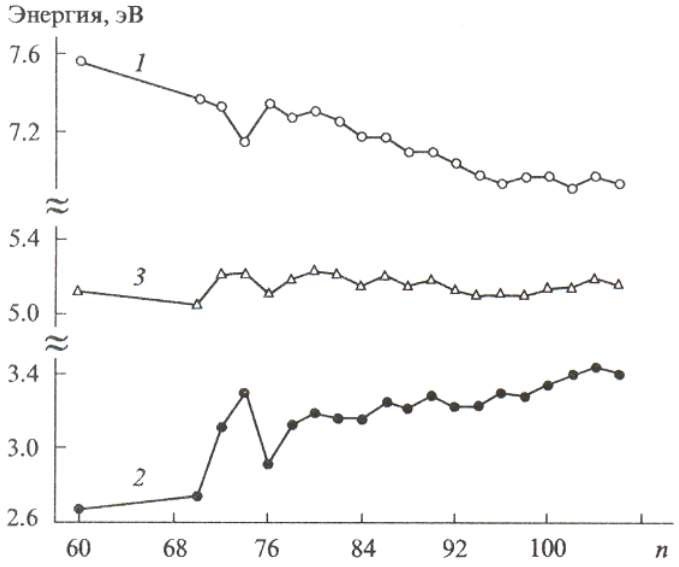


Рис. 9.47. Зависимость энергии ионизации (1), энергии сродства к электрону (2) и их полусуммы (электроотрицательность по Малликену) (3) от числа атомов углерода (n) в молекулах кластеров [82]

Сродство к протону C_{60} составляет 859.8 ±6.3 кДж·моль$^{-1}$. У C_{70} энергия сродства к протону больше, чем у C_{60}.

Исследования последних лет показали, что газофазная химия фуллеренов столь же многообразна, что и химия фуллеренов в водных растворах.

Энергия сродства фуллерена C_{70} к электрону равна 2.68 эВ. Все атомы С в фуллерене C_{60} эквивалентны, поэтому **спектр ЯМР** ^{13}C имеет единственный сигнал при 142.7 м.д., как и следовало ожидать для высокосимметричного усеченного икосаэдра. В ИК–спектре C_{60} содержатся четыре полосы.

Фуллерены **нерастворимы в воде [82]**. Растворимость C_{60} составляет при 25^{o}C $1.3\cdot10^{-11}$г/л, а C_{70} – $1.1\cdot10^{-13}$г/л. Вместе с тем при контакте органических растворов с водой в условиях ультразвукового воздействия они способны образовывать устойчивые в воде агрегаты, концентрация которых доходит 100 мг/л, или~10^{-2} %. Фунционализация фуллеренов гидроксид-ионами способствует увеличению растворимости фуллеренов [125].

Растворы фуллеренов проявляют **нелинейные оптические свойства**, что проявляется в резком уменьшении прозрачности раствора при повышении некоторого критического значения интенсивности оптического излучения [82].

9.4.4. Химические свойства

Большая часть научных исследований последних лет связана с химией фуллеренов. Синтезировано более трех тысяч новых соединений на их основе [75–130].

Фуллерены – полиненасыщенные соединения, в которых все атомы углерода находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Отклонение координации атомов от идеально планарной иногда описывают как sp^{2+x}-состояние.

Семейство фуллереновых материалов проявляет химические свойства, которые заметно выделяют его из ряда других углеродных материалов, что связано с неплоской формой поверхности фуллеренов.

Реакционная способность искривленных углеродных поверхностей меняется в зависимости от **угла пирамидизации**(рис. 9.48)[83], который **определяется разницей в направлении π- (p) и σ-связей (sp^z).**Угол пирамидизации находят по формуле $\Theta_\pi = (\Theta_{\sigma\pi} - 90)°$, где $\Theta_{\sigma\pi}$– угол между направлениями π–и σ–связей.

У графита, имеющего слоистую структуру с плоскими графеновыми слоями, этот угол равен нулю (рис. 9.48 *а*), $\theta_\pi = 0$. При тетрагональной конфигурации связей в алмазе угол пирамидизации имеет наибольшее значение, $\theta_\pi = 19.47°$ (рис. 9.48 б). У фуллеренов связи гибридизованы (у C_{60} $\theta_\pi = 0.202$ радиан или 11.6°) иимеют промежуточный между sp^2и sp^3 характер. Такая гибридизация и определяет повышенную реакционную способность фуллеренов [86].

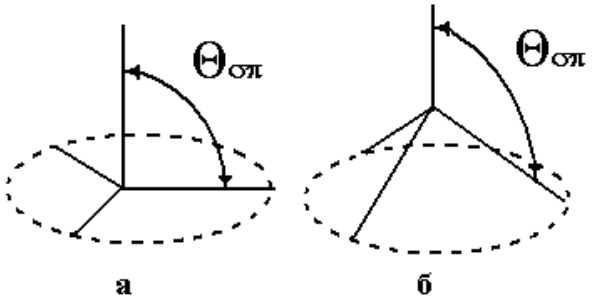


Рис. 9.48. Угол пирамидизации [83]

Установлено, например, что энтальпия гомолитической реакции атомов Н и радикалов $–CH_3$ с атомами на искривленной углеродной сетке линейно зависит от угла пирамидизации и может с изменением этого угла меняться на 1 эВ.

Следует уточнить, что все сказанное выше относится к **внешним поверхностям** фуллеренов, поскольку **внутренние поверхности** обладают значительно меньшей реакционной способностью. Далее будут рассматриваться реакции, протекающие на внешних поверхностях фуллеренов.

При взаимодействии внешних атомов углерода с химическими реагентами одновременно протекают несколько процессов: гибридизованные связи превращаются в sp^3, π-связи разрываются и свободные π–связи используются внешним реагентом.

Молекулы фуллеренов имеют энергию сродства к электрону – 2.67 эВ (у фтора $E_{ср} = – 3.49$ эВ) (рис. 9.47.), поэтому обладают высокой окислительной активностью.

Молекулы фуллеренов проявляют свойства сходные с ароматическими соединениями. Однако в отличие от бензола, где p_z-электроны полностью делокализованы, в фуллеренах C_{60} имеются локализованные двойные (общие стороны двух шестиугольников) и одинарные (общие стороны пяти- и шестиугольников) связи. Наличие большого числа двойных связей определяет возможность образования весьма значительного количества разнообразных производных. Фуллерены в химических превращениях проявляют многие свойства непредельных углеводородов.

Основными типами химических процессов, в которых участвует фуллерен C_{60}, являются реакции **нуклеофильного, радикального и циклоприсоединения.** Кроме того,

он способен к гидроборированию, гидрометаллированию, к образованию комплексов с переходными металлами.

Фуллерены электрофильны и являются хорошими акцеторами электронов. Они склонны к присоединению нуклеофильных реагентов, а также свободнорадикальных и карбеноидных частиц. Они вступают во всевозможные реакции:

– нуклеофильного и радикального присоединения, циклоприсоединения, региохимического множественного присоединения;
– электрохимического восстановления;
– восстановления металлами;
– образуют ионрадикальные соли;
– модифицирования кластерами;
– реакции с электрофильными реагентами;
– окисления кислородом с образованием оксидов углерода и оксидов фуллерена;
– комплексообразования в роли лигандов;
– в реакциях с диазосоединениями образуют фуллероиды $C_{60}CR_2$.

К этому следует добавить полимеризацию, раскрытие колец, химические реакции высших фуллеренов, синтез и реакции гетерофуллеренов, а также реакции эндофуллеренов. Наибольшее число реакций относится к реакциям присоединения.

Высокая реакционная способность фуллерена C_{60} позволяет использовать различные химические процессы для функционализации этой сферической молекулы, что знаменует собой развитие новой ветви трехмерной органической химии. Кроме того, возможно частичное замещение атомов углерода на атомы других элементов. Образование экзоэдрических соединений часто называют функциализацией фуллеренов [82, 86].

9.4.4.1. Внедрение частиц во внутреннюю полость фуллеренов

Наиболее интригующим открытием после открытия чистых фуллеренов было сообщение о получении фуллеренов с частицами внутри сферы, которое произошло сразу же после открытия полых фуллеренов [84, 86, 114].

Фуллерены способны образовывать химические соединения **двух** типов: **экзоэдрические**– атомы, ионы или молекулы находятся снаружи углеродной оболочки (к ним относится большинство описываемых в литературе соединений) и **эндоэдрические (эндоэдральные)** – атомы или атомные группы находятся внутри углеродной оболочки.

Эндоэдральные фуллерены содержат один атом или несколько атомов металла во внутренней полости фуллерена (рис. 9.49). У экзоэдральных фуллеренов функциональные группы присоединены с внешней стороны фуллеренового каркаса или один (или несколько) атом углерода фуллерена замещен на какой–либо другой атом.

Прямая бомбардировка фуллерена ионами гелия (или других инертных газов, CO, CN, N_2, и т.д., присутствующих в камере синтеза) приводит к проникновению атомов гелия в газовой фазе сквозь стенку внутрь с образованием $\boldsymbol{He@C_{60}}$ (рис. 9.49 *а*).

Если графитовые электроды – испарители углерода пропитать солями лантана, то формируются эндоэдральныефуллерены с символическим обозначением $La@C_{60}$ (рис. 9.49 *а*). Атом лантана допирует $6s^2$ электроны в делокализованную систему углеродной полости, занимая две вакантные орбитали кластера C_{60}, а третий валентный электрон остается локализованным на 5d– атомной орбитали. Выделены эндоэдральные фуллерены, содержащие внутри микрокластеры металлов, в частности два атома иттрия $Y_2@C_{82}$ (рис. 9.49 *б*). По данным ЭПР–спектроскопии в эндоэдральных комплексах происходит перераспределение электронной плотности: два или три электрона от атома металла переходят на углеродную оболочку, которая играет свойственную ей роль аниона, а металл становится катионом. Возникает электростатическое взаимодействие и металл, возможно, блуждает внутри сфероида**.** Эндоэдральные комплексы фуллеренов являются молекулярным топологическими объектами типа«атом внутри сферы».

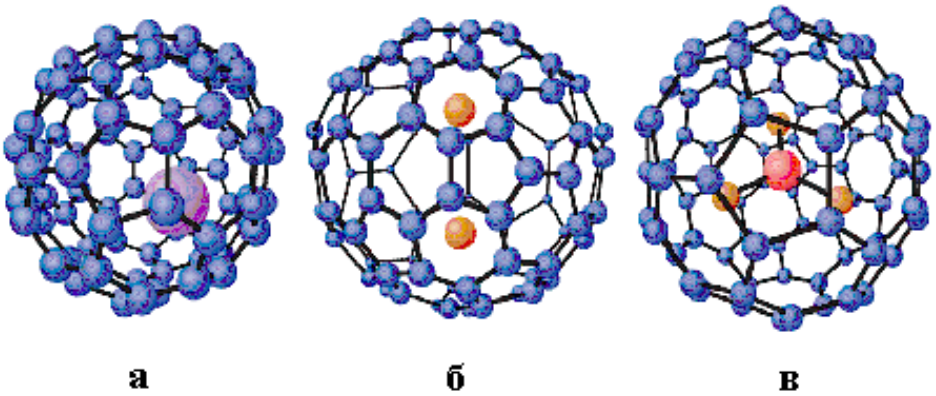


Рис. 9.49. Эндоэдральные фуллерены [114]
***He@C*$_{60}$*, La@C*$_{60}$ – а, *Y*$_2$*@C*$_{82}$ – б, в – *Sc*$_3$*N@C*$_{80}$**

Известны эндоэдральные молекулы фуллеренов, содержащие атомы щелочных и щелочноземельных металлов – K, Rb, Cs, Ca; атомы d– элементов – Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, Fe, Co; и f– элементов – La, Ce, Pr, Sm, Er, Gd, Tb. Их получают введением оксидов или солей соответствующих металлов в композиционный материал испаряемого электрода, или введением паров соединений металлов в углеродную плазму. Методом **ионной имплантации** металлов в фуллерены были получены эндофуллерены, содержащие атомы щелочных металлов, однако этот метод не нашел широкого применения [82, 101]. Основные методы прямого синтеза экзоэдральных фуллеренов – лазерное или электродуговое испарение углерода с добавками металлов.

Интересно, что при синтезе эндоэдральных фуллеренов формируются в больших количествах монометаллофуллерены производные C_{82}, а среди полиметаллофуллеренов – производные C_{80}, также C_{82} и C_{84} [114]. По всей видимости, образование эндоэдральных фуллеренов происходит путем сборки фуллерена вокруг атомов металла посредством донорно-акцепторного взаимодействия с переносом заряда с атомов металла на фуллереновый каркас. При этом наблюдается асимметрия распределения электронной плотности фуллеренового каркаса (рис. 9.50)

Рис. 9.50. Распределение электронной плотности эндофуллеренов:
а – *Sc@C*$_{82}$; б – *Sc*$_2$*@C*$_{84}$; в – *Sc*$_3$*N@C*$_{82}$. Отчетливо видны области,
отвечающие атомам металлов, находящихся внутри углеродных колец [114]

Следует отметить, что металлофуллерены не всегда отличаются максимальной симметрией углеродного каркаса. Особенностью металлофуллеренов является формирование молекул с углеродными каркасами, не отвечающими правилу изолированных пятиугольников. Компенсирующим фактором, обусловливающим стабильность эндоэдральных производных, являются акцепторные свойства углеродных каркасов (по всей вероятности это фрагменты, содержащие соседствующие пятиугольники). Получены эндофуллерены с треугольными молекулами в полости C_{80} – ***Sc*$_3$*N@C*$_{80}$**, ***Y*$_3$*N@C*$_{80}$**, Ho$_3$***@C*$_{80}$**, Gd$_2$***ScN@C*$_{80}$**, ***Sc*$_2$*C*$_2$ @C*$_{84}$**. Для синтеза этих эндофуллеренов используют сложный путь реакций: рас-

крытие молекул фуллерена, создание в нем отверстий, стабилизированных органическими аддендами, заполнение фуллерена и закрытия отверстий облучением лазером.

Эндофуллерены – летучие соединения, однако давление их паров обычно ниже, чем у незаполненных фуллеренов. Отличие химических свойств эндофуллеренов от обычных связано с переходом валентных электронов инкапсулированного атома на фуллереновую оболочку.

Эндоэдральные фуллерены, содержащие атомы инертных газов, в химическом отношении ведут себя аналогично полым фуллеренам [86].

Эндоэдральные металлофуллерены характеризуются высокой способностью к полимеризации. В большинстве неорганических и органических реакций металлофуллерены ведут себя подобно обычным фуллеренам, но обладают повышенной реакционной способностью и пониженной термической стойкостью.

Следует отметить, что эндоэдральные металлофуллерены легко заполняют однослойные углеродные трубки, образуя структуры типа «стручок гороха» – пиподы (рис. 9.51).

Рис. 9.51. Изображение фуллеренов в однослойной углеродной нанотрубке (C_{84} $(D5d)_n$ @ОУНТ:
a) диаметром 1.29 и b) диаметром 1.43 нм, метка 1 нм.
Высокоразрешающая трансмиссионная электронная микроскопия [74]

Экзоэдральные структуры фуллеренов образуются в результате реакций присоединения к внешней поверхности молекул обычных фуллеренов атомов, ионов или функциональных групп. Описываемые далее свойства и реакции относятся к экзоэдральным структурам или соединениям.

9.4.4.2. Реакции замещения атомов углерода в фуллеренах

При замещении атомов углерода на атомы бора или азота получаются

Гетерофуллерены [40, 191]. Замещение атомов углерода на другие элементы вызывает искажение икосаэдрической симметрии молекулы фуллерена, изменение электронной структуры и увеличение реакционной способности. Однако следует отметить, что реакции замещения атомов углерода протекают только одновременно с синтезом гетерофуллеренов. Получаются гетерофуллерены возгонкой графита с добавками бора или в атмосфере, содержащей N_2, CH_3NH_2 и другие азотсодержащие вещества.

Наиболее изучены и устойчивы структуры на основе C_{60}. Например, $C_{59}B$, $(C_{59}N)_2$,$C_{58}B_2$, $C_{57}B_3$, $C_{58}BN$, $C_{69}B$, $C_{69}N$ (рис. 9.52). Из гетерофуллерена $(C_{59}N)_2$ получен $C_{59}NH$. Сообщалось о синтезе $C_{60}B_{10}$. Своеобразные димеры $C_{59}B \bullet C_{60}$ и $C_{59}B \bullet C_{59}N$ имеют высокую стабильность. Получены твердые растворы радикала $C_{59}N$ в C_{60}. В 2002 г. был синтезирован луковичный фуллерен с молекулой азафуллерена $C_{48}N_{12}$ внутри. Атомы азота, как предполагается, расположены по одному в каждом из пятиугольных колец.

В начале 2001 г группа ученых обнаружила новую фуллереноподобную форму $C_{48}N_{12}$, в которой по сравнению с фуллереном C_{60} пятая часть атомов углерода замещена атомами азота (рис. 9.53) [191]. Если в кристаллах фуллерена молекулы C_{60} объединяются слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, то наличие атомов азота приводит к появлению сильных ковалентных связей. По этой причине фуллереноподобный кристаллический материал $C_{48}N_{12}$ обладает уникальным сочетанием прочности и эластичности.

Рис. 9.52. Гетерофуллерен $C_{69}N$ [191]

Предполагается относительная стабильность теоретически описанной сферической молекулы N_{20}с додекаэдрической структурой [51], которая по своим свойствам должна быть взрывчатым веществом в несколько раз сильнее тротила, однако экспериментально она пока не получена.

Существуют **фуллероиды** – строение которых не отвечает определению фуллеренов. Они образуются при введении в структурный углеродный каркас обычных фуллеренов дополнительных атомов или удалении из этого каркаса атомов, разрыве связей в каркасе. Выделены продукты замещения атомов углерода в структуре фуллерена атомами металлов: $C_{59}M$, где M = Pt, Ir [87, 103].

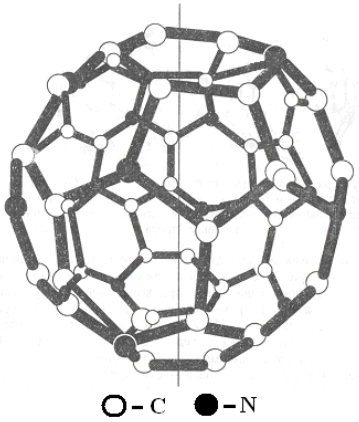


Рис. 9.53. Структура гетерофуллерена $C_{48}N_{12}$
(сплошная линия показывает положение оси симметрии C_6) [191]

Расчеты показывают, что могут существовать фуллереноподобные вещества из атомов бора и азота. Наиболее устойчивое из них – $B_{12}N_{12}$. Структура этой молекулы должна содержать 4 квадрата $(BN)_2$ и 6 шестиугольников $(BN)_3$.

9.4.4.3. Окислительно-восстановительные свойства

Фуллерен C_{60} не реагирует с кислородом в темноте [82, 86, 91]. При облучении видимым или ультрафиолетовым светом генерируется триплетное состояние C_{60}, в результате переноса энергии от которого образуется синглетный кислород, который и реагирует с фуллереном, образуя $C_{60}O$ по месту расщепления С–С связи.

При этом происходит расщепление части связей С–С с образованием карбонильных групп и выделением CO и CO_2. Возможно присоединение нескольких атомов кислорода в различных положениях. Оксиды фуллеренов обычно присутствуют в продуктах синтеза фуллеренов.

Как многие олефины фуллерен окисляется оксидом осьмия OsO_4 с раскрытием кратной связи и образованием эфиров 1,2–диолов.

Окислительно-восстановительные свойства фуллеренов и их производных изучены в различных растворителях. Фуллерен C_{60} склонен проявлять в большей мере электрофиль-

ные, а не нуклеофильные свойства. Важнейшей характеристикой фуллеренов являются величины окислительно–восстановительных потенциалов в водных растворах.

Электрохимическое восстановление фуллереновизучали в водных растворах [82]. При этом обнаружены анионы фуллерена C_{60}^{-}, C_{60}^{2-}, C_{60}^{3-}, C_{60}^{4-}, C_{60}^{5-}, C_{60}^{6-}, имеющие окислительно–восстановительные потенциалы относительно ферроценового электрода сравнения в бензоле –0.83, –1.29, –1.89, –2.46, – 3.07В, соответственно по стадиям восстановления фуллерена. Разница в потенциалах двух последовательных стадий восстановления фуллерена в жидком аммиаке при –10°С приблизительно постоянна и равна 0.45В, а в других средах разница в потенциалах может доходить до 0.6В. Фуллерен способен принимать до 12 электронов, превращаясь в анионы C_{60}^{12-}.

Восстановление фуллеренов может быть проведено при взаимодействии с донорами электронов – щелочными и щелочноземельными металлами, комплексными соединениями переходных металлов, а также электрохимически и фотохимически в растворах и пленках. Восстановителями фуллеренов могут выступать многие органические вещества, в том числе простейшие.

Продукты восстановления фуллерена легко могут быть функционализированы, причем процессы восстановления обратимы, в то время как процессы окисления необратимы. Так в кислых средах фуллерен теряет электрон с образованием катион-радикала и легко вступает в последующие реакции, например, присоединяя до 12 функциональных групп.

Окисление фуллерена C_{60} происходит значительно труднее, чем восстановление. Фуллерен восстанавливается при потенциалах от 1.26 В в 1,1,2,2–тетрахлорэтане и при 1.6 В в ацетонитриле, что вполне согласуется с высоким значением энергии ионизации фуллерена в газовой фазе. Процессы окисления фуллерена необратимы, поэтому возможность их использования ограничена [82, 101].

9.4.4.4. Реакции присоединения

Присоединениеможет протекать по связям С=С одного из двух видов: (6,6) и (5,6), соответствующих границам двух шестиугольников и общему ребру пяти– и шестиугольника. Кроме того, в реакции присоединения могут участвовать соседние атомы углерода одного цикла (1,2–присоединение), а также удаленные друг от друга атомы одного цикла (1,3– и 1,4–присоединение).

Присоединение водорода (рис. 9.54) происходит как путем прямого гидрирования, так и путем гидроборирования, гидроцирконирования, а также гидрирования органическими восстановителями. Устойчивые гидриды содержат только четное число атомов Н в молекуле фуллеренов. Гидрирование под давлением приводит к присоединению большого числа атомов водорода, вплоть до $C_{60}H_{44}$. Присоединение атомов водорода по всем двойным связям теоретически могло бы привести к содержанию водорода до 7.7 мас. %, (до 0.92 $м^3$ на 1 кг $C_{60}H_{60}$). Экспериментально после многократного сорбирования, нагревания и охлаждения удается получить до 6 мас. % водорода, что соответствует стабильному составу $C_{60}H_{36}$ [82, 93, 101, 105, 109]. При полном замещении всех вершин полиэдра даже такими маленькими заместителями как атом водорода, возникают существенные стерические препятствия. Увеличение содержания водорода выше $C_{60}H_{44}$ приводит к нестабильности гидридов фуллерена, появлению летучих продуктов различных полициклических соединений. Полностью насыщенные водородом фуллерены называют ***фуллеранами***, например, $C_{60}H_{60}$, $C_{60}F_{60}$.

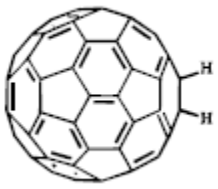


Рис. 9.54. Строение молекулы $C_{60}H_2$

Присоединение водорода происходит путем прямого гидрирования по уравнению:

$$3C_{60} + 6H_2 = C_{60}H_2 + C_{60}H_4 + C_{60}H_6$$

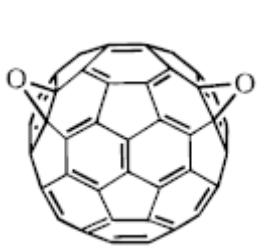
Присоединение кислорода приводит к образованию оксидов фуллеренов (рис. 9.55 – 9.57), например,

$$2C_{60} + O_2 = 2C_{60}O,$$

$$2C_{70} + O_2 = 2C_{70}O,$$

$$C_{60} + O_2 = C_{60}O_2.$$

Рис. 9.55. Строение молекулы $C_{70}O$



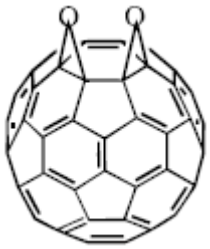


Рис. 9.56. Строение молекулы $C_{60}O_2$

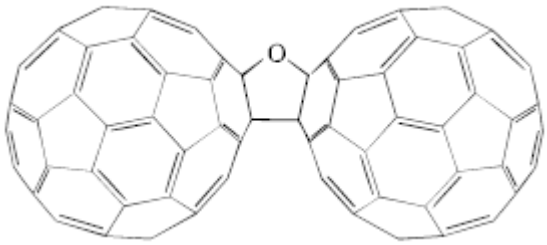


Рис. 9.57. Строение молекулы $C_{120}O$

Присоединение кислорода может привести к образованию молекул $C_{120}O$, в которых один атом кислорода соединяет две молекулы фуллерена:

$$4C_{60} + O_2 = 2C_{120}O$$

Присоединение гидроксогрупп к фуллеренам – важнейшая реакция присоединения радикалов. Количество присоединенных гидроксогрупп достигает 34 – $C_{60}(OH)_{34}$ [82, 125].

Полигидроксилированные фуллерены называют **фуллеролами.** Их предполагается использовать как ловушки свободных радикалов в медицине. **Фуллеролы** в отличие от фуллеренов являются водорастворимыми производными фуллеренов, поэтому широко используются.

Присоединение галогенов**.** Фуллерен C_{60} взаимодействует с фтором, образуя набор бесцветных или желтых продуктов присоединения с составом $C_{60}F_n$, причем в твердом состоянии наиболее устойчивы производные с четным числом атомов фтора. Очень медленная реакция C_{60} с разбавленным фтором протекает уже при комнатной температуре, для более глубокого фторирования температуру повышают до 200–300°С. Наиболее насыщенные фтором образцы соответствовали формуле $C_{60}F_{48}$, для их получения температуру повышали до 355°С [106–109]. Примерно также ведут себя фуллерены с бóльшим числом атомов углерода. Так фуллерен C_{70} образует наиболее насыщенное фтором соединение – $C_{70}F_{56}$, состав которого (как и $C_{60}F_{48}$) соответствует 80% – ной степени фторирования. Фторирование начинается с 1,4–присоединения.

Кроме газообразного фтора для фторирования фуллеренов были использованы более мягкие (K_2PtF_6, MnF_3, CoF_3, CeF_4) и более сильные (TbF_4, KrF_2) фторирующие реагенты. Последние позволяют получать **гиперфторфуллерены** $C_{60}F_{60+n}$, которые выделены только в виде смесей. Явление гиперфторирования – образование $C_{60}F_n$ (n> 60), наблюдали в ре-

акции C_{60} с тетрафторидом тербия при достижении температуры 350°С. Содержание гиперфторидов составляет 0.01– 0.1% от основных компонентов с n = 36–42, 48 (при этом n только четное число атомов фтора). Гиперфториды не разрушаются под действием высоких температур (300°С) и ионизации посредством электронного удара (70 эВ).

При фторировании кристаллическая структура C_{60} и C_{70} сохраняется, но параметры кубической кристаллической решетки увеличиваются соответственно от 1.417 до 1.698 нм у $C_{60}F_{30}$, до 1.724 нм у $C_{60}F_{46}$, и от 1.496до 1.76 нм у $C_{70}F_{44}$. Изученные образцы содержали, видимо, молекулы различного состава и радиуса. Структура $C_{60}F_{48}$ – тетрагональная с параметрами a = 1.1852 и c = 1.791 нм.

Фториды фуллеренов могут образовывать многочисленные изомеры, отличающиеся по устойчивости и выходу в продуктах фторирования. Так, дифторид $C_{60}F_2$ образует две наиболее устойчивые формы: 1,4–изомер и 1,2–изомер и 23 нестабильных изомера. При n = 30 число изомеров достигает $9{,}8\cdot10^{13}$. Интересное строение имеют устойчивые изомеры $C_{60}F_{16}$, $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{20}$, у которых большая часть атомов фтора связана с атомами углерода, образующими кольца. При этом молекула становится сильно полярной (рис. 9.37).

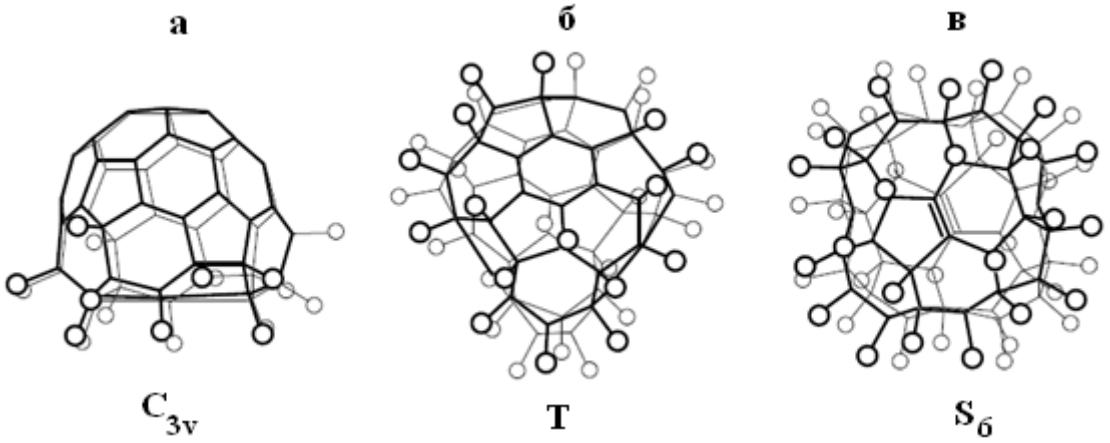


Рис. 9.58. Строение молекул фторидофуллеренов [82]:
a – $C_{60}F_{18}$, b – $C_{60}F_{36}$, c – $C_{60}F_{48}$

Более сложным является строение устойчивых изомеров $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$.

Стандартная энтальпия образования кристаллического $C_{60}F_{48}$ составляет – 7560 ± 170 кДж/моль, его теплоемкость 1365.2 Дж/моль·К, энтропия 1137.2 Дж/моль·К. Вещество устойчиво в газовой фазе и легко возгоняется, энтальпия образования газообразного $C_{60}F_{48}$ составляет – 7454 ±170 кДж/моль.

Летучесть C_{60} по мере увеличения степени фторирования меняется неоднозначно: она понижается при переходе к $C_{60}F_{18}$, но затем повышается при образовании $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$. Это связано с большим дипольным моментом у $C_{60}F_{18}$ и отсутствием такового у сравниваемых с ним молекул.

Фториды фуллеренов сравнительно хорошо растворимы в гексане, хлороформе и ацетоне. Их можно применять в органическим синтезе. **Фторированные фуллерены обладают свойствами твердых смазок.** Они, однако, склонны к гидролизу и могут взаимодействовать с уксусной кислотой, образуя эфиры. При нагревании в вакууме начинают разлагаться уже при 80°С.

Обнаружено существование многочисленных **оксофторидов** фуллеренов $C_{60}O_mF_{2n}$, где n = 0–10 и m = 0–4, 8, 10, 12 или n = 13–24 и m = 0–11. Кислород может занимать два координационных центра, а высшими оксофторидами являются $C_{60}O_5F_{16}$, $C_{60}O_5F_{18}$, $C_{60}O_{11}F_{32}$, $C_{60}O_8F_{;18}$ и $C_{60}O_5F_{48}$. Синтезированы и исследованы оксофториды фуллерена C_{60} с одним атомом кислорода: $C_{60}OF_4$, $C_{60}OF_6$ и $C_{60}OF_8$, которые предположительно являются внутримолекулярными эфирами. Можно предполагать, что существуют и другие оксофториды.

Хлориды фуллеренов получают взаимодействием с газообразным хлором или с избытком IC1 в бензольном растворе. Охарактеризованы $C_{60}C1_6$, $C_{60}C1_8$, $C_{60}C1_{12}$, $C_{60}C1_{14}$, $C_{60}C1_{26}$ и $C_{70}C1_{10}$, предполагается существование $C_{60}C1_{24}$ и $C_{60}C1_{60}$. Реакции C_{60} с $C1_2$ в значительной степени обратимы.

Известны четыре бромпроизводных фуллерена C_{60}: $C_{60}Br_6$, $C_{60}Br_8$, $C_{K()}Br_{14}$ и $C_{60}Br_{24}$. Кроме того, получен и исследован $C_{70}Br_{10}$. Соединения $C_{60}Br_8$ и $C_{60}Br_{24}$ разлагаются при нагревании до 150°C с выделением практически всего присоединенного брома.

Путем замещения атомов брома в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса бромпроизводные $C_{60}Br_{14}$ могут быть превращены в арил–производные. В присутствии $A1C1_3$ протекают также реакции типа

$$C_{60}Br_{24} + C_6H_6 \rightarrow C_{60}(C_6H_6)Br_{24}.$$

Взаимодействие паров иода с C_{60} дает аддукт $C_{60}I_4$, структура которого представляет собой соединение включения, близкое к соединениям 1-ой стадии интеркалации в графит.

Нуклеофильное присоединение [50]. К таким процессам принадлежат реакции присоединения нескольких групп веществ: углеродсодержащих нуклеофилов (гидроалкилирование и гидроарилирование, циклопропанирование, присоединение цианидов), аминов, гидроксидов и алкоксидов, фосфорсодержащих нуклеофилов, кремниевых и германиевых нуклеофилов, макромолекулярных нуклеофилов. При нуклеофильном взаимодействии происходит 1,2–присоединение.

Распространенным углеродсодержащим нуклеофилом является реактив Гриньяра RMgX (X – галоген), который позволяет выделять $C_{60}R_nM_n$, $C_{60}R_nH_n$ (ди–(поли–)гидрофуллерен) и другие производные. Схема подобных превращений представлена на рис. 9.59 – 9.40.

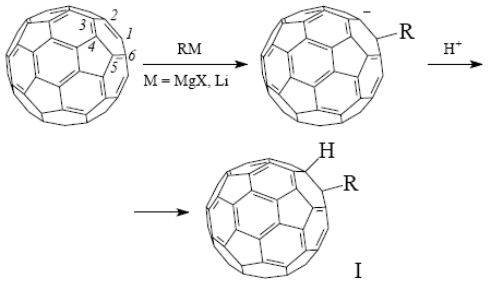


Рис. 9.59. Схема реакции 1,2–присоединения

При циклоприсоединении к фуллеренам образуются преимущественно продукты со связями в 1,2–положении, причем по ребру (6,6) (рис. 9.59 – 9.60) [88].

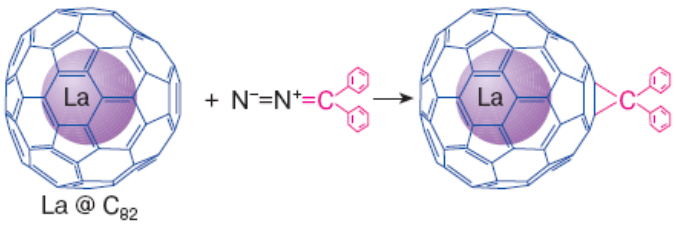
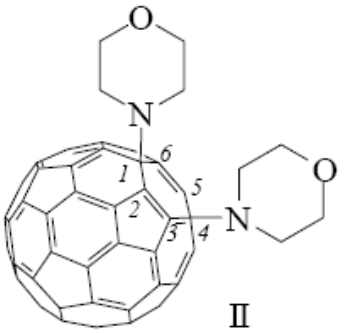


Рис. 9.60. Схема реакции 1,2–присоединения$La@C_{82}$ дифенилдиазотметана

Реакция (2+1)–циклоприсоединенияпротекает с участием карбенов, нитренов и аналогичных им силиленов.

1,3–диполярное циклоприсоединение (рис. 9.61) может быть проведено с помощью азометинилидов (реакция Прато). Илиды содержат группировку≡ $Z^+ – C^-$ = (Z = N, P, As, S и др.), образуются при действии оснований на катионы R_4Z^+. Азот–илиды (Z = N) разлагаются с образованием карбенов. Так, хиральные азометинилиды при взаимодействии с C_{60} образуют диастереомерные фуллеропирролидины. Высокореакционноспособные 1,3-диполи образуются из альдегидов (реже – из кетонов) и аминокислот, в частности N-метилглицина.



II

Рис. 9.61. Схема реакции 1,3–присоединения молекул гетероциклов [82]

К **циклоприсоединению** относят реакции двух молекул, протекающие с образованием нового цикла без отщепления каких–либо атомов или групп и сопровождающиеся общим уменьшением кратности связи. По числу атомов, участвующих в образовании цикла со стороны одного и другого компонента, реакции обозначают цифрами (2+1), (2+2), (3+2) и т.п. При (2+1)–циклоприсоединении к кратной связи образуется новый трехчленный цикл, при (2+2)–циклоприсоединении – новый четырехчленный цикл. Реакции (3+3)–циклоприсоединения называют также 1,3–диполярным циклоприсоединением. Такие процессы – мощный инструмент функционализации фуллеренов.

Для фуллеренов широко распространены реакции (п+2)–циклоприсоединения, причем особо выделяются реакции (4+2)–циклоприсоединения (диазометанов и других диазоалканов, диазоацетатов и диазоамидов; азидов; триметиленметанов; азометинилидов; оксинитрилов и нитрилиминов; сульфинимидов и тиокарбонил-илидов; карбонилилидов; нитрилилидов и изонитрилов; дисилиранов), а также (2+2)–циклоприсоединение (бензоина; енолов; электроноизбыточных алкинов, алкенов и арилалкенов; кетонов и кетенацеталей; квадрициклановв; димеризация C_{60}). При 1,3–диполярном циклоприсоединении азосоединений (рис. 9.42) выделяется N_2 и образуются метано– и азафуллерены, у которых занята одна из 6–5–связей.

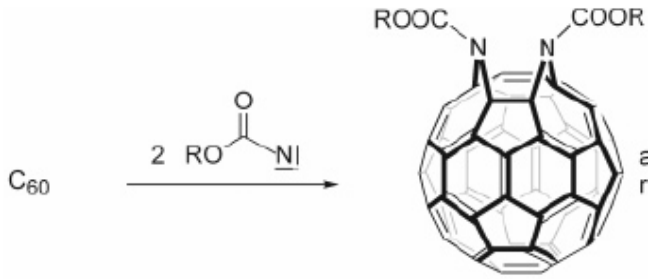


Рис. 9. 62. Схема реакции циклоприсоединения фуллеренов [82]

Фуллерены присоединяют порфириновые группировки в 1,2 положения (рис. 9.63).

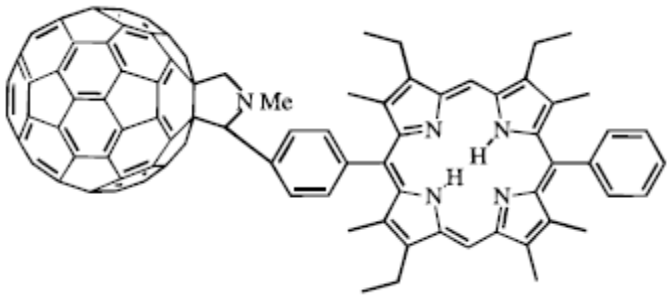


Рис. 9.63. Схематическое изображение структуры фуллерено–порфирина [88]

Подобные реакции приводят к образованию фуллеренопирролидиновых дендримеров (рис. 4.11) и дендримеров с концевыми фуллеренами (см. глава 10).

Фуллерены могут выступать в **роли лигандов комплексных соединений.** Наличие сплошного «электронного облака» у фуллеренового полиэдра (рис. 9.41) позволяет, в принципе, выделить разное число электронов для участия в связывании при получении комплексных соединений с металлами [82, 84].

Взаимодействие с низковалентными комплексами d–элементов.

Способность фуллеренов реагировать подобно электроноакцепторным олефинам проявляется в образовании π–комплексов с некоторыми d–элементами. Примером является присоединение двух молекул нульвалентного пентакарбонила рения с образованием комплексного соединения, схема структуры которого представлена на (рис. 9.64).

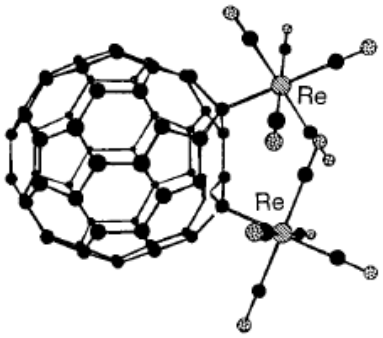


Рис. 9.64. Модель структуры комплексного соединения $C_{60}[Re(CO)_5]_2$ [88]

Получены различные комплексные соединения металлов с фуллеренами и органическими соединениями [53, 58], например, комплексное соединение калия, C_{60} с тетрагидрофураном (рис. 9.65).

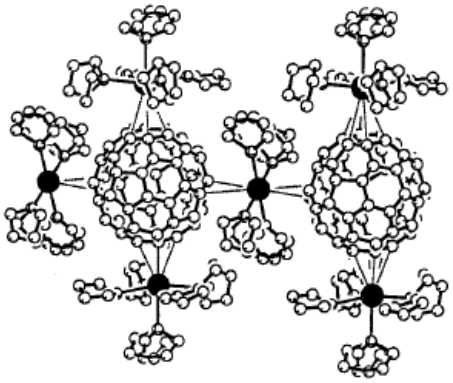


Рис. 9.65. Стереоскопическое представление структуры комплексного соединения$[K_3(ТГФ)_{14}][C_{60}]$ [53]

Через образование промежуточных комплексных соединений происходит множество реакций присоединения (рис. 9.66) и самосборка супрамолекулярных структур (см. глава 10).

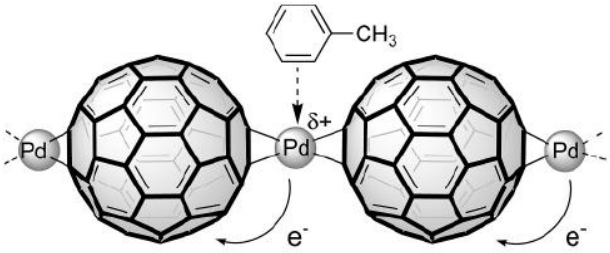


Рис. 9.66. Схема реакции присоединения аренов через промежуточные комплексные структуры палладия

В последние годы количество фуллеренсодержащих соединений явно лидирует среди всех синтезированных органических и неорганических веществ вместе взятых.

9.4.4.5. Реакции полимеризации фуллеренов

Молекулы фуллеренов подвержены полимеризации [82, 85, 86, 91, 111, 112]. При этом молекулы C_{60} связываются друг с другом преимущественно по механизму (2+2)–циклоприсоединения, образуя между собой четырехчленный цикл. Они протекают по механизму Стоуна–Уэльса (рис. 9.67) [112].

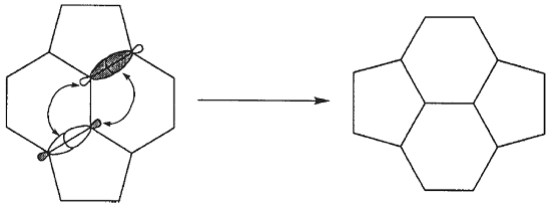


Рис. 9.67. Схема превращения Стоуна–Уэльса [112]

Суть его состоит в перегруппировке связей путем вращения без их разрыва. Такое вращение оказывается энергетически выгоднее других путей превращения, так как перегруппировка связей происходит с малыми энергетическими затратами.

Димеры фуллерена (рис. 9.68) могут быть получены различными методами: быстрым охлаждением до 0°С соединений со щелочными металлами AC_{60}, УФ–облучением или интенсивным ИК–облучением C_{60}, воздействием высокого давления на C_{60} или AC_{60} и др. Полимеры фуллеренов нерастворимы в бензоле, толуоле и иных жидкостях и имеют несколько меньшие параметры кубической гранецентрированной решетки.

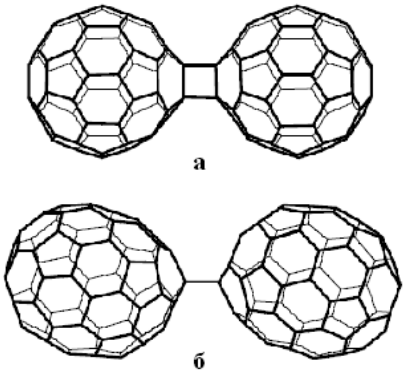


Рис. 9.68. Димер (C_{60}) – а и димерный дианион (C_{70}) – б [111]

Необычный, неустойчивый на воздухе димер C_{119}, который содержит три четырехвалентных атома углерода, образуется при термическом разложении димера $C_{120}O$ или при нагревании смеси C_{60} с эпоксидом фуллерена $C_{60}O$.

Воздействие высоких температур и давлений приводит к образованию нескольких одно– и двумерных полимеров (рис. 9.69).

Одномерный (цепочечный) полимер в виде орторомбической фазы получен при давлениях до 8 ГПа и температуре выше 370 К. Цепочки направлены вдоль оси (111) первоначальной гранецентрированной кубической решетки и образуют орторомбическую фазу (рис. 9.68 а). При более высоких температурах образуются два различных двумерных (слоистых) полимера: при низком давлении в виде тетрагональной фазы, при высоком – в виде орторомбической фазы 9.68 б и в). Тетрагональная фаза имеет параметры: a = 0.9064 нм,c = 1.5039 нм, $Z = 2$, федоровская группа $P4_2/mmc$, плотность 1.937 г/см^3.

Нагревание полимеров при атмосферном давлении до 200–300°С ведет к деполимеризации.

Полимеризация значительно сказывается на электронном строении и оптических свойствах материала. Сильное ковалентное связывание и уменьшение числа π–электронов изменяют электронные свойства фуллерита. Фуллерены в полимерах сохраняют некоторые индивидуальные черты, в то время как сам полимер приобретает новые свойства.

Димеризация C_{70} под давлением примечательна тем, что ведет к образованию лишь одного из пяти близких по энергии изомера C_{140}, образующегося при (2 + 2)-циклоприсоединении.

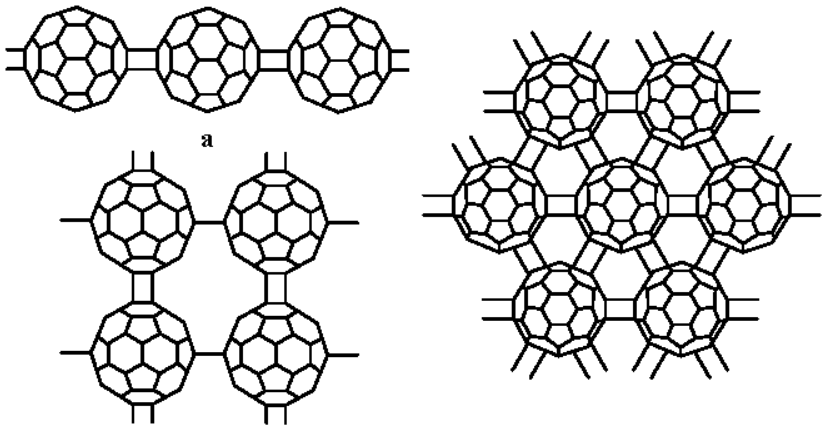


Рис. 9.69. Одномерные и двумерно полимеризованные структуры фуллерита, моделирующие орторомбическую (а), тетрагональную (б) и ромбоэдрическую (в) фазы [111]

Если же в молекуле фуллерена за счет присоединения возникнут насыщенные шестичленные кольца, то это приведет к новому существенному напряжению, так как принадлежность к сфере C_{60} не позволяет им принять выгодные неплоские конформации.

В большей мере склонны к полимеризации фуллерены с малым количеством атомов углерода. Модель структуры полимера, образованного фуллеренами C_{28} представлена на рис. 9.70).

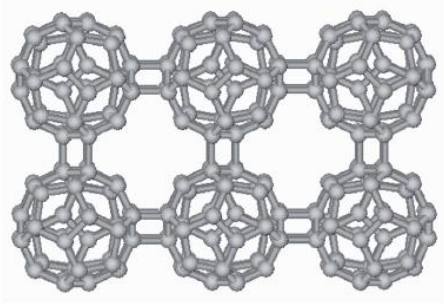


Рис. 9.70. Фрагмент полимеризованной кубической фазы C_{28} [111]

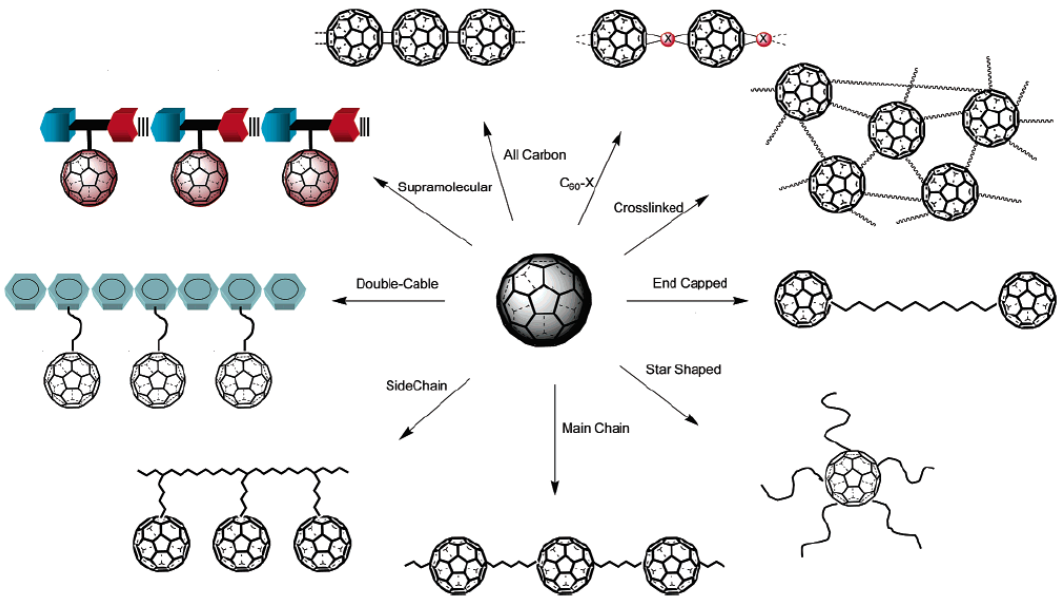


Рис. 9.71. Схема образования различных полимеров с фуллеренами

Малые, менее стабильные, фуллерены способны сополимеризоваться гранями, при этом образуются прочные ковалентные sp^3-связи, стабилизирующие эти структуры.

Фуллерены с большим числом атомов углерода, например, приведенные на рис. 9.43–9.45, образуют при полимеризации подобные структуры.

9.4.5. Методы получения фуллеренов

9.4.5.1 Особенности формирование фуллеренов

Как в условиях высоких температур лазерного испарения и хаотической плазмы возникают упорядоченные наноструктуры – молекулы фуллеренов? Возможно, образование структуры происходит из фрагментов графеновых плоскостей, вырванных из кусочков графита с помощью лазера, которые затем формируют полые структуры, но возможно также, что механизм образования фуллерена соответствует механизму образования сажи. Пока этот вопрос остается открытым. Были разработаны кинетические модели роста кластеров из атомов углерода и кластерных радикалов, присутствующих в плазме [22, 83–86].

Малые углеродные кластеры. В масс-спектрах малых углеродных кластеров проявляется периодичность в 4 атома углерода, выражающаяся в четно-нечетном колебании интенсивности линий синтезированных кластеров (рис. 9.38). По спектрам отчетливо определяются **магические числа атомов углерода C_n: n = 11, 15, 19 и 23 и т.д.** Подобные масс-спектры получают после ионизации в ультрафиолетовом излучении нейтральных кластеров, синтезированных методом лазерного испарения. Изучение процесса фотофрагментации показало, что основными фрагментами являются нейтральные кластеры C_3. Для более крупных частиц возможна фрагментация и на кластеры C_5.

В соответствии с квантово-механическими расчетами форма нейтральных кластеров углерода должна представлять собой цепочку, включающую до 9 атомов, которая затем превращается в кольцо. Так как кластер образован за счет ковалентных связей, то он стремится к сокращению свободных связей, а форма кластера будет зависеть от следующих факторов: увеличения числа связей между атомами углерода в кластере (хотя каждая последующая связь слабее, чем предыдущая), изменения числа свободных связей и появления напряжений при возникновении кольцевой формы. Для кластера C_3 принимается линейная форма. В насыщенном углеродном паре кластеры с количеством атомов углерода менее 7 – линейные, при n от 7 до 10 сосуществуют линейные и моноциклические. Образование из атомов углерода кольца сопровождается исчезновением свободных углеродных связей и появлением дополнительных напряжений в кластере.

Кольцевая форма характерна для более крупных кластеров. Переход от цепочки к кольцу происходит при n = 10, причем для кластеров с четным числом атомов характерна тенденция образовывать кольца при низких температурах. При n от 11 до 20 образуются только моноциклы, при n от 21 до 28 образуются планарные моно– и дициклы [55]. Первые фуллерены появляются при n = 20 и доминируют начиная с n = 50 [75, 76, 84, 86]. На рисунке 9.72 представлены модели кластеров $C_{24} – C_{70}$.

Кластер C_{20} существует в виде трех изомеров: кольцевого, чашеобразного и фуллереноподобного. Самый маленький фуллерен C_{20} включает 12 пентагонов (рис. 4.15). Атомы углерода в молекулах фуллеренов составляют шестиугольники и пятиугольники. Согласно теореме Эйлера для получения замкнутой поверхности каждая из этих фигур должна содержать по меньшей мере двенадцать пятиугольников, а число шестиугольников может быть различным. Учитывая, что каждый поверхностный атом имеет три ближайших соседа, связь между числом атомов в молекуле фуллерена n и числом поверхностных шестиугольников m можно выразить соотношением n = 20 + 2m. Отсюда следует, что молекулы фуллеренов C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{84} содержат соответственно 20, 25, 28 и 32 поверхностных шестиугольников. Простейшая структура, в которой шестиугольники отсутствуют, содержит 20 атомов углерода. Поверхность молекулы C_{20} содержит 12 пятиугольников, все вершины которых расположены на сфере (рис. 4.15). Однако получить такую устойчивую структуру для чистого углерода при нормальных условиях не удалось.

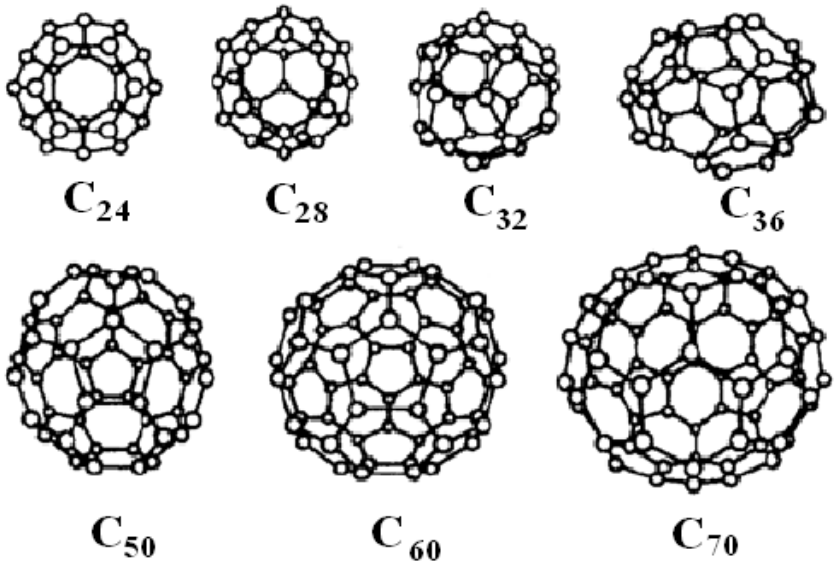


Рис. 9.72. Фуллереноподобные кластеры углерода [81]

В опытах с лазерной абляцией получаются только кластеры кольцевой формы. Стабильной структурой является тетраэдрический C_{28}, который выглядит как четырехвалентный суператом с высокой реакционной способностью по отношению к процессам вхождения атома металла внутрь кластера и присоединения других атомов по периферии. Стабильность кластера C_{28} значительно повышается при внедрении во внутреннюю полость этого кластера атомов урана – $U@C_{28}$ или титана $Ti@C_{28}$. Предельное значение радиуса внедряемого атома или иона равно 0.09–0.1 нм. Ими могут быть атомы неметаллов 2p-элементов (B, C, N и O) и ионов 3d–элементов (Sc, Ti, V, Cr, Fe, Cu). Кроме геометрического критерия важно, чтобы в результате внедрения частиц перенос электронной плотности приводил к усилению связывающего характера молекулярных орбиталей.

Наиболее энергетически выгодной формой для малых кластерных радикалов служит линейная цепочка. Такие цепочки взаимодействуют друг с другом, растут в плазме, достигают длины 20–30 атомов, после чего из них спонтанно формируются полициклические ароматические кольца или графеновые листы. Данные структуры имеют преимущества, так как увеличивается среднее координационное число атома углерода, однако наряду с этим все еще остается большое число свободных связей. Рост таких структур выгоден именно из-за уменьшения числа свободных связей. Если плотность атомов углерода в исходном паре высока, то в кластерах будут создаваться реакционноспособные концы, кривизна которых соответствует наиболее энергетически выгодному расположению промежуточных состояний, в том числе при совпадении краев закрученных листов и образовании фуллеренов размером, достигающем размеров макроскопических частиц сажи. В таком плазменно-статистическом процессе возможно создание и более массивных фуллеренов, например C_{180}, C_{240} или C_{540}, которые теоретически могут быть стабильны.

9.4.5.2. Вероятные механизмы образования фуллеренов

Механизм образования фуллеренов является важнейшей и пока еще дискуссионной проблемой, вызвавшей множество публикаций в научной литературе. Несколько наглядных моделей возникновения и формирования фуллеренов приводятся ниже [89].

Сборка фуллеренов из фрагментов графита. Первоначально предполагалось, что C_{60} собирается из оторвавшихся от слоя графита при абляции плоских листков, шести кластеров по C_{10} со структурой сдвоенных шестиугольников. Была также предложена модель сворачивания графитовых листов, которые соединяются в чашечки – половинки фуллерена C_{60} (рис. 9.73).

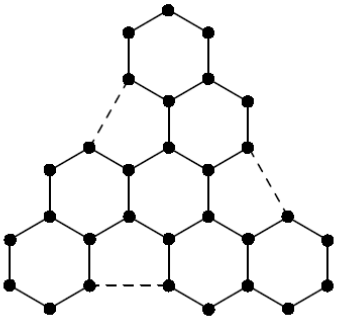


Рис. 9.73. Плоский фрагмент графита, который сворачивается в чашечку – половину фуллерена C_{60}. Штриховыми линиями показаны связи, которые образуются при сворачивании листка в чашечку [89]

Модель «улитки». Предполагалось, что углеродный кластер, растущий в плазме, имеет форму изогнутого листка, связи между атомами которого образуют пятиугольники и шестиугольники. В процессе роста этот листок сворачивается таким образом, чтобы минимизировать число свободных связей. Рост углеродного кластера похож на рост раковины улитки (рис. 9.44), часть растущих кластеров замыкается в фуллерены, а остальные замыкаются в «квазиспиральные» частицы сажи.

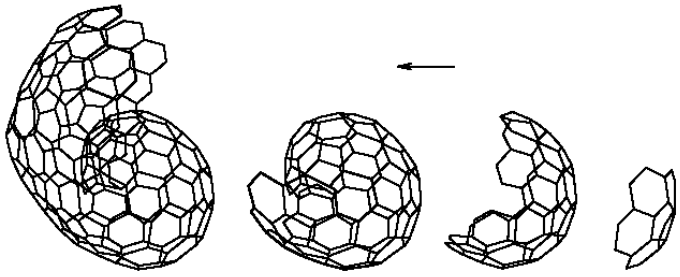


Рис. 9.74. Рост углеродного кластера в соответствии с моделью улитки [89]

Сборка из кластеров. Фуллерены собираются из различных кластеров, чья структура совпадает со структурой «**фрагментов фуллеренов**» – пятиугольников и шестиугольников. Растущие листки соединяются таким образом, что пятиугольники разделяются шестиугольниками и это в конечном итоге приводит к образованию фуллерена C_{60}. Преобладающее число кластеров, больших, чем C_{30}, содержит только четное число атомов, поэтому правило пятиугольников было дополнено предположением о том, что рост C_{60} происходит путем последовательного присоединения C_2.

Предложено также несколько способов сборки фуллеренов из больших фрагментов, «**сборки из колец»** (рис. 9.75), например, по схеме: $C_{10} + C_{12} + 2C_{18} + C_2 = C_{60}$ (есть много других сочетаний фрагментов).

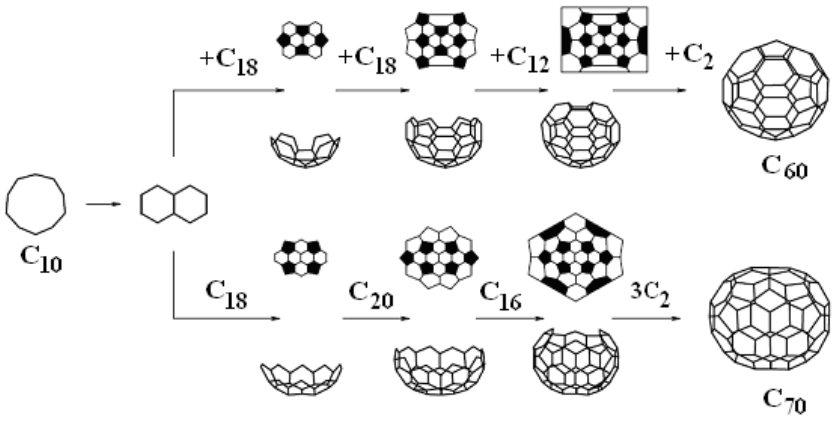


Рис. 9.75. Схема образования фуллеренов C_{60} согласно модели «сборка колец» [89]

Согласно модели **«путь фуллерена»** углеродные кластеры становятся фуллеренами при 30–40 атомах в кластере, и дальнейший рост кластера является уже ростом фуллерена за счет вставки микрокластера C_2 (рис. 9.76).

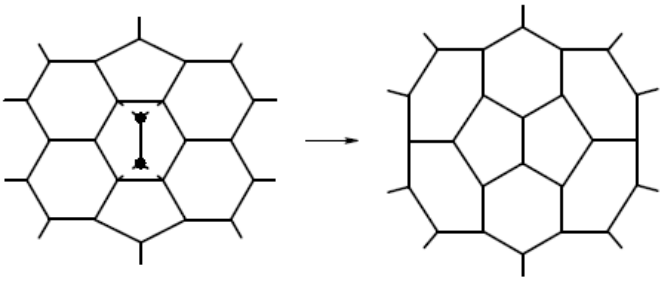


Рис. 9.76. Схема вставки микрокластера C_2 в фуллерен [89]

Образование фуллеренов **отжигом углеродных кластеров** происходит по схеме: цепочка–кольцо–трехмерный полициклический кластер–трансформация в фуллерен. Трехмерные полициклические кластеры образуются слипанием кольца и цепочки, слипанием колец, трансформация бициклических и трехциклических кластеров в полициклические кластеры (рис. 9.77).

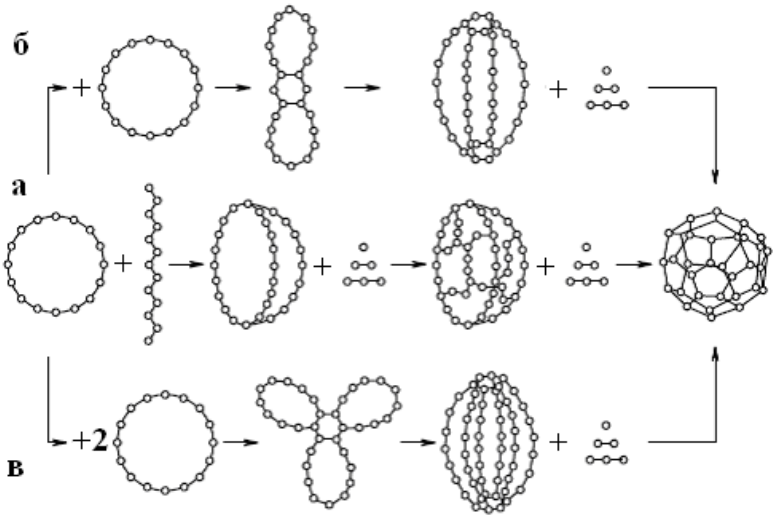


Рис. 9.77. Схема роста углеродного кластера, учитывающая этапы: цепочка–кольцо–трехмерный полициклический кластер–трансформация в фуллерен [89]

Показаны различные возможности образования трехмерного полициклического кластера: (а) цепочка + кольцо → трехмерный трехциклический кластер → трехмерный полициклический кластер; (б) два кольца → плоский бициклический кластер → трехмерный полициклический кластер; (в) три кольца → плоский трехциклический кластер → трехмерный полициклический кластер → трансформация в фуллерен.

Эти пути образования углеродных кластеров, которые отжигаются в фуллерены, не предусматривают определенной структуры кластеров, которые являются предшественниками фуллеренов. При абляции графита углеродные кластеры образуются в результате слипания атомов и микрокластеров. Образование кластеров, состоящих из нескольких атомов, в углеродных парах может происходить либо как гомогенная нуклеация (образование зародышей жидкой фазы в метастабильном пересыщенном паре), либо как спинодальный распад (разделение на фазы вещества, находящегося в в термодинамически нестабильном состоянии). Другая возможность образования больших углеродных кластеров – **слипание нескольких кластеров**, состоящих из десятков атомов. Возможно сосуществование различных механизмов образования больших углеродных кластеров.

Для процесса отжига углеродного кластера в фуллерен возможна постепенная трансформация полициклического кластера через последовательность реакций перехода одного

изомера в другой и кристаллизация жидкого кластера. Процесс постепенной трансформации трехмерного трехциклического кластера в цилиндрический кластер представлен на рис. 9.78, 9.79.

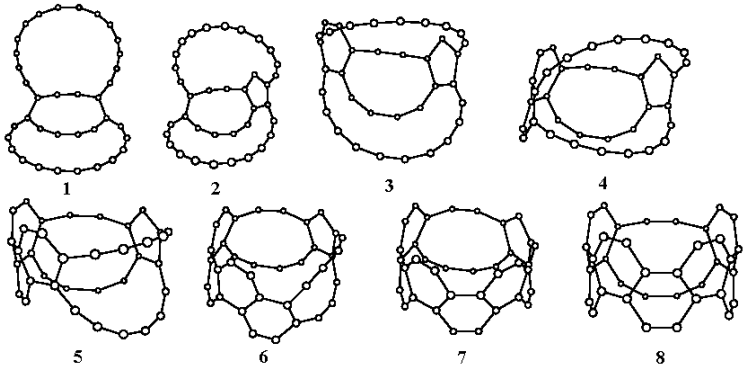


Рис. 9.78. Трансформация трехмерного трехциклического кластера C_{36} в цилиндрический кластер [89]

Далее происходит его трансформация в фуллерен.

Наиболее вероятным представляется механизм **кристаллизации жидкого кластера** путем постепенной трансформации его в фуллерен. Образование фуллеренов C_{60} происходит в следующем порядке: сначала образуются жидкие углеродные кластеры, затем эти кластеры кристаллизуются в фуллерены с испусканием атомов и микрокластеров.

В качестве зародыша при кристаллизации фуллерена более вероятным представляется кластер C_{20} (рис. 9.42) со структурой молекулы коранулена – загнутый листок, представляющий собой пятиугольник, окруженный шестиугольниками (рис. 9.17). Оставшаяся часть фуллерена кристаллизуется вокруг зародыша или нескольких таких зародышей аналогично росту кристалла в жидкости.

Многочисленные эксперименты указывают на взаимный переход фуллеренов друг в друга. При этом в большинстве случаев процессы сопровождаются испускания малых кластеров C_2, реже C_3, поэтому чаще встречаются фуллерены с чётным числом атомов в молекулах.

Кристаллизация жидких кластеров в фуллерены может быть одним из процессов, приводящим к отбору определенных изомеров. Взаимный переход изомеров фуллеренов может быть осуществлен путем перестановки двух связей.

Наряду с фуллеренами при дуговом разряде между графитовыми электродами образуются наночастицы со структурой графитовых слоев – нанотрубки. Они получаются также из аморфных или алмазных наночастиц при отжиге с помощью пучка электронов или в печи при каталитическом разложении углеводородов. Из различных моделей формирования углеродных наночастиц наиболее вероятной представляется модель последовательного образования оболочек из аморфных наночастиц (рис. 9.79).

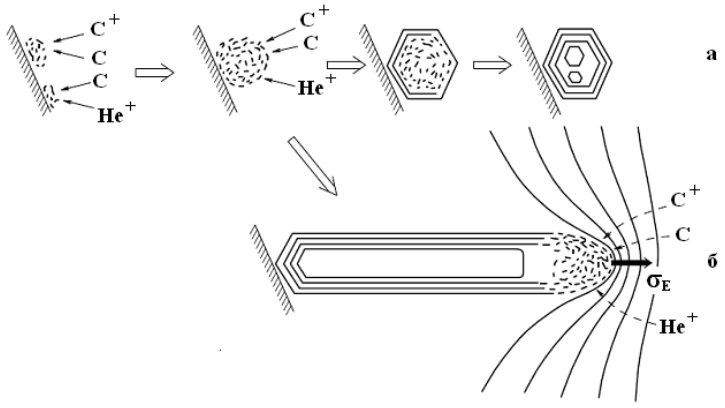


Рис. 9.79. Схема образования наночастицы с оболочечной структурой (а) и нанотрубки с оболочечной структурой (б) на поверхности электрода в дуговом разряде (σ_E обозначает электрической поле) [89]

Следует отметить, что описанные модели не исключают более адекватных вариантов описания процесса формирования фуллеренов.

Любая модель должна объяснять экспериментальные факты. Наиболее удивительный из них – появление в парах углерода замкнутых трехмерных структур, а также то, что метод Кретчмера–Хоффмана дает столь большой выход фуллеренов (20–40% C_{60}) и C_{70} по сравнению с другими высшими фуллеренами. Исходным моментом в поисках объяснений является масс–спектр кластеров углерода (рис. 9.39), это по существу мгновенный снимок уже сформировавшихся углеродных структур. Однако эволюцию процесса пока экспериментально установить не удалось.

Результаты прямых экспериментальных исследований испарения графита, содержащего радиоактивные изотопы ^{12}C и ^{13}C, выявили главные экспериментальные факты.

1. Процесс кластеризации начинается с углеродных атомов или кластеров C_2 и C_3.

2. Оптимальный выход фуллеренов методами испарения графита получается в очень узком интервале составов.

3. Влияние температуры и давления буферного газа на выход фуллеренов.

4. Основные продукты в любом синтезе – C_{60} и C_{70}.

5. Синтез в электрическом поле приводит к выделению фуллеренов из сажи, оседающей в областях близких к катоду (следовательно, роль промежуточных катионных частиц очень велика).

6. Газообразный фуллерен C_{60} менее стабилен, чем C_{70} и другие фуллерены, подчиняющиеся закономерностям стабильных фуллеренов.

Резюмируя экспериментальные факты можно считать, что процесс синтеза фуллеренов идет в условиях кинетического контроля [79]. На ранних стадиях происходит постепенный рост линейных молекул за счет простого присоединения атомов или малых групп, а также образование циклических структур небольшого размера. Если в плазме дугового разряда уже образовалось достаточное количество кластеров C_n среднего размера ($n > 15–20$), то они при объединении могут иметь число атомов, необходимое для появления фуллеренов. На этой стадии сосуществуют кластеры трех типов: циклические (с разным количеством циклов); «нестабильные кластеры» (не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов); и стабильные фуллерены. Между ними происходят взаимодействия – бимолекулярные реакции трех типов в соответствии с реакционной способностью компонентов.

– Реакции укрупнения кластеров среднего размера посредством коалесценции с последующим *отжигом* (так называют самопроизвольную перегруппировку, перестройку энергетически возбужденных кластеров) в фуллерены:

$$C_n(\text{цикл}) + C_m(\text{цикл}) \rightarrow C_{n+m}(\text{возб.}) \rightarrow C_{n+m-2}(\text{фулл.}) + C_2 \text{ (или C или } C_3).$$

– Реакции между вновь образовавшимися нестабильными фуллеренами и кольцевыми кластерами:

$$C_n(\text{нестаб.фулл.}) + C_m(\text{цикл}) \rightarrow C_{n+2}(\text{фулл.}) + C_{m-2}(\text{цикл.}).$$

– Реакции с участие стабильных фуллеренов протекают с более высокой энергией активации процесса взаимодействия с любыми углеродными частицами.

Константы скоростей реакций первого типа характеризуются большими величинами, второго типа – меньшими, а реакции третьего типа имеют константы скоростей на порядки ниже, чем у предыдущих. Образовавшиеся стабильные фуллерены практически выпадают из цепи дальнейших превращений [89].

9.4.5.3. Получение фуллеренов возгонкой графита

Известны **две группы** наиболее распространенных методов получения фуллеренов [75– 83, 96–101]: возгонка графита с последующей десублимацией и пиролиз углеводородов [82, 83].

При возгонке графита, требующей температуру выше 4000К, используют – несколько способов нагревания:

– с помощью электрической дуги (дуговой),

– резистивное (за счет «джоулева» тепла),

– лучевое (с помощью лазерного излучения, солнечных концентраторов или электронного пучка),

– плазменное,

– индукционное (токами высокой частоты).

Для перевода графита в газовую фазу применяют также магнетронное распыление.

Наиболее распространенным и относительно простым методом получения фуллеренов в лаборатории является **возгонка и десублимация графита в электрической дуге,**горящей между графитовыми электродами в потоке инертного газа (чаще всего гелия).

Принципиальная схема **электродуговой установки** для получения фуллеренов показана на рис. 7.9, 9.80, более совершенная установка – на рис. 9.81.

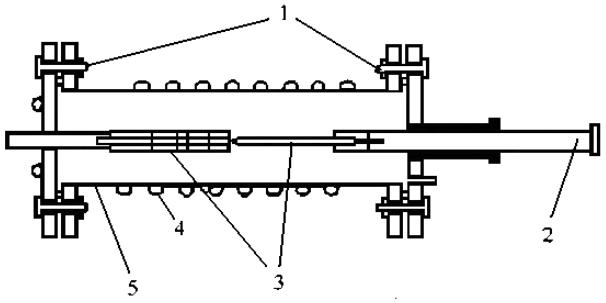


Рис. 9.80. Простейшая дуговая установка для синтеза фуллеренов:
1 – найлоновые болты; 2 – стержень из нержавеющей стали;
3 – графитовые электроды; 4 – медный змеевик; 5 – медный корпус [83]

В электрической дуге испаряетсяанод и образуются два продукта – фуллеренсодержащая сажа, которая осаждается на стенках реакционной камеры, и плотно спеченный катодный осадок. В сажу переходит лишь 30–40 % возгоняемого углерода. Температура в дуге достигает более 4000 К. При диаметре графитового анода 6 мм наибольший выход фуллеренов (10–15 %) достигается при токе 80 А, давлении гелия 106 кПа (800 мм рт. ст.) и расстоянии до катода 3–5 мм. Поскольку определяющим параметром является не величина тока, а его плотность, изменение геометрии анода меняет оптимальную для образования фуллеренов величину тока. Большое значение имеет также давление в реакционной камере.

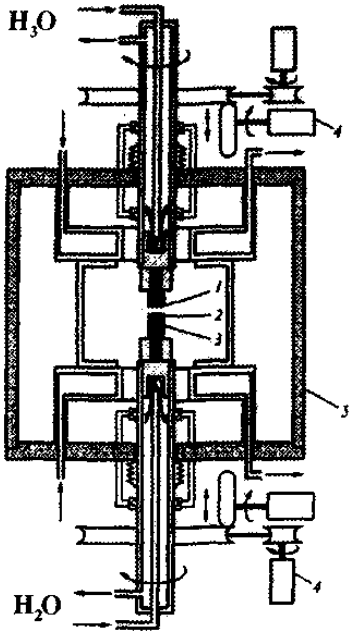


Рис. 9.81. Усовершенствованная лабораторная дуговая установка для синтеза фуллеренов:
1 – графитовый анод; 2 – катодный осадок; 3 – графитовый катод;
4 – устройства для перемещения анода и катода; 5 – камера в катоде [83]

Дуговой разряд между графитовыми электродами обычно имеет два режима работы – шумный и тихий, переход от одного режима работы к другому происходит при изменении плотности тока. При повышенной плотности тока и низком давлении инертного газа (шумный режим) образуются преимущественно фуллерены, а при уменьшении плотности тока и увеличении давления (тихий режим) выход фуллеренов уменьшается, но возрастает количество других наночастиц углерода (графита, онионов, нанотрубок).

Дуговые установки для синтеза фуллеренов созданы в нескольких вариантах. Помимо описанной выше двухэлектродной установки, испытаны трехэлектродные системы с полым катодом, с псевдоожиженным слоем, с дугой, погруженной в циркулирующий органический растворитель, и др. Испытана двухэлектродная установка с подачей порошкообразного графита в дугу и трехэлектродная установка с подачей порошкообразного графита через отверстие в герметичную камеру диаметром 1000 мм и высотой 500 мм с приспособлениями для отвода тепла, контролируемой подачи электродов и отвода образовавшейся сажи циркулирующим потоком гелия. Установка снабжена бункером, вмещающим 150 кг (6000 шт.) графитовых электродов. Зарядку бункера проводят один раз в неделю.

Возгонка различных углеродных материалов может быть проведена **под действием интенсивного электромагнитного излучения** с образованием **углеродной плазмы**. Образующаяся вблизи поверхности мишени плазма оказывает на мишень двойное действие: превращает поверхностные слои в графитизированный разупорядоченный материал, а также способствует испарению и появлению в газовой фазе кластеров C_2, полииновых цепочек и колец, из которых формируются фуллерены, луковичные структуры, нанотрубки и др.

Можно вводить сажу непосредственно **в плазменную струю**. Для непрерывного синтеза фуллеренов разработаны конструкции**плазмотронов,** работающих на переменном токе при атмосферном давлении (глава 7). Выход фуллеренов в таком способе достигает 40%.

Возгонка графита и других углеродных материалов в инертной среде **с помощью лазерного излучения** приводит к образованию различных продуктов, причем их выход зависит от условий проведения процесса, и, прежде всего, от давления. Так, при облучении сажи, содержащей фуллерены, при давлении гелия 0.1 Па (0.001 мм рт. ст.) образуются преимущественно моноуглеродные нанотрубки (выход – 70%); при давлении 1 Па (0.01 мм рт. ст.) – графит (40%) и аморфный углерод (30%); при давлениях 13 – 1330 Па (0.1–10 мм рт. ст.) – луковичные структуры онионы (более 80%). Высокий выход луковичных структур связан с наличием в исходной саже фуллеренов, которые покрываются дополнительными оболочками.

Фуллерены можно получить путем обработки пучками быстрых электронов или ионов **углеродных нанотрубок.** Однако этот способ, а также синтез фуллеренов с использованием возгонки концентрированным солнечным светом, при нагревании джоулевым теплом, электронным пучком и токами высокой частоты, развития не получили.

9.4.5.4. Пиролитический синтез фуллеренов

Пиролиз (термическое разложение) углеводородов с образованием фуллеренов реализован в двух основных вариантах [82, 83]:

– нагревание углеводородов без окислителей (в частности, с использованием микроволновой плазмы, индуктивно связанной плазмы или лазерного излучения);

– частичное сжигание углеводородов.

Частичное сжигание в последнее время получило наибольшее развитие и постепенно вытесняет все остальные методы. Как правило, пиролизу подвергают ароматические углеводороды содержащие шестичленные циклы. Так, из нафталина при 1000°С были получены C_{60} и C_{70}.

Фуллерены C_{60} получаются пиролизом кораннулена, циклопентадиена, трииндана, трифенилена, декацикленена, бифенилена, перилена и пирена (эти молекулы являются составными частями молекул фуллеренов), однако выход готового продукта незначительный.

Фуллерены были обнаружены в очень малых количествах в продуктах п**иролиза в пламени** (он является одним из промышленных способов производства технического углерода – сажи). При горении нафталина и других ароматических углеводородов сажа мо-

жет содержать до 15–20% фуллеренов. Наряду с обычными фуллеренами в пламени образуются окисленные ($C_{60}O$ и $C_{70}O$) и гидрогенизованные фуллерены $C_{60}H_n$.

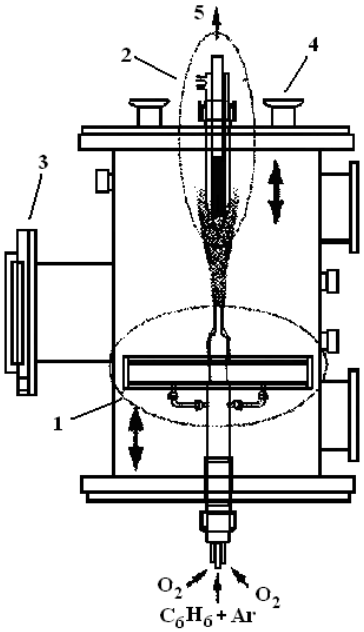


Рис. 9.82. Схема установки для синтеза фуллеренов неполным сжиганием бензола при низком давлении:
1 – горелка; 2 – смотровое окно; 3 – водоохлаждаемый сборник продукта;
4 – патрубки к вакуумному насосу,5 – патрубки к насосу пробоотборника [13]

На выход фуллеренов в пиролитическом синтезе влияет соотношение углеводорода (горючего) и окислителя, а также общее давление в системе. Выход фуллеренов увеличивается пропорционально скорости газовых потоков. Он может быть увеличен повышением температуры сверх адиабатической температуры горения за счет дополнительных источников нагревания. Механизм процесса образования сажи определяется встраиванием молекул C_2 в структуры молекул полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), а также реакционной коагуляцией самих ПАУ. При образовании фуллеренов дополнительно действует механизм сжатия бензольных колец,приводящий к миграции пятичленных циклов в ароматических молекулах.

В 1991 г. Говард запатентовал метод получения фуллеренов неполным сжиганием бензола при пониженном давлении. Одна из первых экспериментальных установок показана на рис. 9.83. Пары бензола, разбавленного аргоном, подавали по центральному соплу, а кислород – через пористую пластинку. Линейная скорость подачи смеси C_6H_6–Ar (без учета термического расширения газов) составляла 433–840 см/с, а кислорода – 3.65 см/с, общее давление в реакторе поддерживалось в пределах 1.6–5.3 кПа (12–40 мм рт. ст.).

Нелетучие продукты синтеза собирали на разных расстояниях от сопла на охлаждаемом пробоотборнике, заменяемом через 1–5 мин. Наибольшее содержание фуллеренов в конденсате было достигнуто при концентрации Ar в смеси с C_6H_6 71% и в наиболее горячей зоне пламени. Понижение общего давления до 1.6 кПа (12 мм рт. ст.) приводило к увеличению содержания фуллеренов в конденсате до 12% и более. Изменение условий процесса позволяет менять соотношение различных по составу получаемых фуллеренов.

В последние годы разработаны более совершенные процессы неполного сжигания углеводородов, позволяющие получать фуллерены почти без примесей других форм углерода. Пиролитические методы синтеза фуллеренов получили наибольшее распространение, как более экономичные, регулируемые, непрерывные.

В 2001 г. Говард организовал компанию «Нано–С» («Nano–C»). Компания создала установку с производительностью около 1 т фуллеренов в год. Камера сжигания этой установки имеет высоту около 3 м, бензольно-ацетиленовое пламя горит в ее нижней ча-

сти, а фуллерены собираются в верхней. Изменение условий процесса позволяет менять соотношение получаемых фуллеренов.

Схема укрупненной установки для получения фуллеренов в пламени с разделенными зонами горения и выделения фуллеренов из газового потока показана на рис. 9.83.

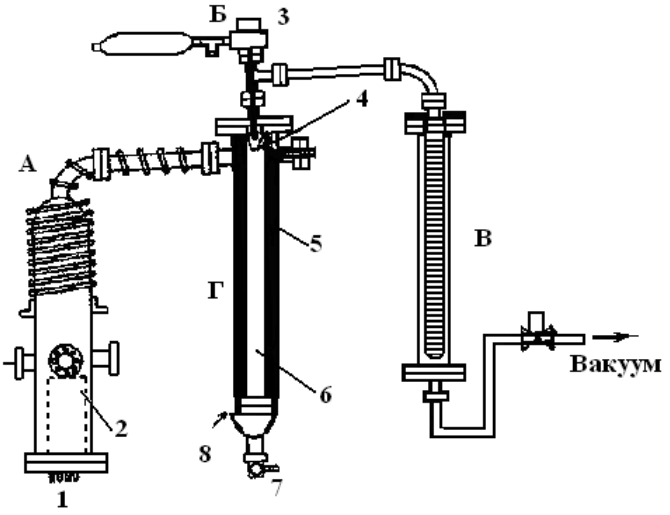


Рис. 9.83. Укрупненная установка для синтеза фуллеренов неполным сжиганием бензола [13]

В конце 2003 г. Массачусетский технологический институт и компания «Нано–С» объявили о разработке более совершенного процесса (второго поколения), основанного на неполном сжигании углеводородов в специально подобранной атмосфере и позволяющего получать фуллерены почти без примесей других форм углерода.

9.4.5.5. Очистка и разделение фуллеренов

Сложнейшую проблему в технологии получения фуллеренов представляет стадия очистки и разделения фуллеренов от сопутствующих продуктов синтеза [82, 83, 86].

Фуллериты, в отличие от алмаза, графита и сажи, слабо растворимы в неполярных растворителях, образуя соединения донорно–акцепторного типа. Это свойство и используется для выделения, очистки и разделения фуллеренов. Растворимость фуллеренов падает с ростом молярной массы изомера, она уменьшается в ряду органических растворителей $CS_2 > C_6H_5CH_3 > C_6H_6 > CCl_4 > C_{10}H_{22} > C_6H_{14} > C_5H_{12}$. Общая технологическая схема производства фуллеренов может быть представлена схемой:

Графитовые стержни

↓

1. Подготовка и входной анализ

↓

2. Производство фуллеренсодержащей фазы

↓

3. Экстракция фуллеренов

↓

4. Промывка сажи растворителем и фильтрование
Сбор и упаривание фильтратов
Предварительное обогащение

↓

5. Фракционное обогащение (65 ± 5% C_{60})

↓

6. Хроматографическая очистка раствора C_{60}
и получение коммерческого продукта (98% C_{60})

↓

Товарный продукт (99,5% C_{60})

Выделение фуллеренов из фуллеренсодержащей сажи проводят экстракцией или сублимацией. Наиболее распространенный способ – экстракция фуллеренов органическими растворителями. Фуллеренсодержащую сажу обрабатывают в кипящем растворе толуола (бензола) в аппарате Сокслета, при этом экстрагируются все легкие фуллерены. После экстракции бензолом (толуолом) в саже остаются фуллерены с содержанием атомов углерода от 100 до 250, которые нерастворимы в бензоле. Эти фуллерены извлекают с помощью 1,2,4–трихлорбензола, но их разделение затруднительно. Растворимость фуллерена C_{60} наибольшая в 6–хлорнафталине и 1–фенилнафталине – 51 и 50 г/л соответственно, а C_{70} – 30 и 18.73 г/л в 1,2– и 1,3–дихлорбензоле соответственно. После удаления (отгонки) растворителя выделяется продукт, который называют экстрактом. Состав экстракта, как правило, содержит C_{60} – 85%, C_{70} – 14% и 1% тяжелых фуллеренов. Выделены в чистом виде кроме C_{60}, C_{70}, C_{86} изомеры C_{84}, C_{78} и следы C_{74}, C_{82} и C_{94}.

Разделение фуллеренов является наиболее трудоемким процессом, так как ввиду малых структурных различий растворимость и адсорбируемость оказываются очень близкими. Разделение фуллеренов удается провести только методами **колоночной или жидкостной хроматографии**, требующими большого количества растворителей и времени. В качестве сорбентов используют оксид алюминия или графит. Для улучшения разделения фуллеренов используют хроматографические колонки на основе силикагеля, модифицированного различными органическими группами (например, пиренилпропиловыми). После хроматографии фуллерены подвергают дальнейшей очистке от следов растворителя прогреванием в динамическом вакууме или в токе инертного газа при 300°С (дегазируют).

Вклад стадии очистки в себестоимость фуллеренов, синтезируемых обычным путем, составляет до 85%

Хранят порошки фуллеренов под вакуумом или в атмосфере инертного газа в темноте (так как они легко интеркалируют или присоединяют кислород).

Фуллерены конденсируются с образованием различных типов кристаллов: молекулярные кристаллы образуют крупные фуллерены и фуллериды, а малые фуллерены (C_{20}, C_{24}, C_{40}) образуют более прочные ковалентно связанные структуры. Кроме того возможны промежуточные, смешанные состояния.

9.4.6. Кристаллический C_{60}-фуллерит

При конденсации молекулы C_{60} стремятся расположиться друг к другу шестиугольниками, однако в кристалле такое расположение не может быть выдержано для всех молекул [1, 82, 104]. Энергия, приходящаяся на одну связь в кристалле, меньше максимальной энергии притяжения двух молекул.

Прочность кристалла можно оценить по энергии его разложения на молекулы, в расчете на одну частицу; для фуллерена C_{60} она составляет 1.86 эВ (180 кДж·моль$^{-1}$). Энергия атомизации молекулы C_{60} составляет 7.4 эВ (714 кДж·моль$^{-1}$), т.е. прочность фуллерита несопоставимо меньше прочности его молекул, поэтому фуллерит при нагревании легко переходит в газовую фазу без разложения. Фуллерен C_{60} возгоняется в вакууме (1 Па) без разложения при температуре ~ 1000 К, при 1200 К он трансформируется в графит (графит в подобных условиях возгоняется при ~ 3000 К) [55, 82, 93].

Симметрия молекул C_{60} не вполне соответствует симметрии кристаллов со структурой плотной упаковки, которые образуют молекулы фуллеритов, поэтому молекулы ориентированы в кристалле неоптимальным образом. Это создает нестабильность структуры, которая проявляется в образовании двойниковых дефектов упаковки, возникновением переходных структур, включающих «звезды», многоугольники и т.д. Нарушение симметрии кристаллов C_{60} связано также с особенностями роста кристаллов на различных подложках [112, 113].

Фуллериты из C_{60} относятся к пластическим кристаллам, отличаются ориентационной разупорядоченностью, потому они претерпевают ориентационные фазовые переходы. Фуллериты по сравнению с другими формами углерода – графитом (при обычных условиях) и алмазом (при высоком давлении) – термодинамически нестабильные фазы. На кри-

сталлическую структуру фуллерита влияет термообработка, воздействие электромагнитных полей, интеркалация атомов щелочных металлов.

При температуре 300 К фуллерит C_{60} образует гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром около 1.417 нм; число формульных единиц Z= 4; симметрия молекул фуллерена I_h, пространственная группа фуллерита *Fm3m*(рис. 9.84).

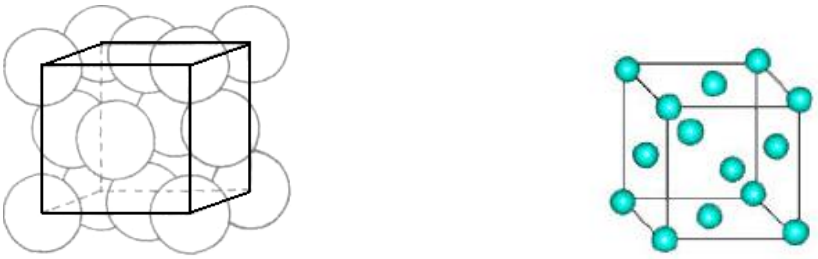


Рис. 9.84. Элементарная ячейка фуллерита

Молекулы C_{60}, расположенные в узлах кристаллической решетки, при температурах выше 255 К могут свободно вращаться относительно собственного центра тяжести с частотой 10^{-11} с. Наименьшее расстояние между центрами молекул C_{60} равно 1.002 нм, что меньше ван-дер-ваальсова диаметра молекулы C_{60} с учетом размеров электронного облака (в 1 $см^3$ содержится $1.44 \cdot 10^{21}$ молекул). Ван-дер-ваальсов радиус углерода здесь равен 0.294 нм (в графите он составляет 0.335 нм).

Энергия связи $C_{60} - C_{60}$ равна 1.6 эВ. Температура Дебая составляет 186 К. Диэлектрическая постоянная равна 4.0–4.5.

Наиболее исследованный фуллерит из фуллерена C_{60} имеет черный цвет, устойчив в инертной среде до температур около 1200 К (по другим данным – до 1700 К) [84].

Превращение кристаллического фуллерена в алмаз происходит даже при комнатной температуре при давлении 20 ГПа, а при нагреве фуллерена до 2500 К для перехода в алмаз достаточно давления 7ГПа (для аналогичного превращения графита в алмаз требуется температура 900К и давление 30–50 ГПа).

Ниже температуры 260К происходит ориентационное упорядочение структуры, свободное вращение молекул переходит в ограниченное (утрачивается одна из трех степеней свободы), симметрия понижается до *Pa3* и образуется простая кубическая решетка. Параметр элементарной ячейки меняется незначительно на 0.344%. Энергия фазового перехода составляет ~10 Дж/г. При температуре 86 К имеется еще один фазовый переход, вращение молекул полностью затормаживается, кристалл содержит смесь молекул в двух ориентациях, состояние кристалла становится стеклоподобным.

Кристаллическая решетка, образуемая молекулами C_{70} – гексагональная, параметры элементарной ячейки a = 1.063 нм, c = 1.739 нм. После очистки вещества перегонкой образуется высокотемпературная гранецентрированная кубическая решетка с параметром элементарной ячейки a = 1.496 нм. Фазовые переходы в ней более сложные, чем в фуллерите, состоящем из молекул C_{60}. При температуре 340 К кубическая фаза переходит в тригональную (ромбоэдрическую), а при 277 К – в моноклинную (ее параметры близки к параметрам тригональной фазы: $\boldsymbol{a \approx c}$, ß ≈ 120°). При комнатной температуре молекулы вращаются изотропно, ниже 340К их длинные оси фиксированы вдоль кристаллографической оси *3* и вращение происходит лишь вокруг них. При образовании моноклинной фазы молекулы окончательно упорядочиваются [55, 79].

Существует метастабильная фаза с гексагональной плотнейшей упаковкой, которая претерпевает два аналогичных фазовых перехода с упорядочением вращения, поэтому некоторые исследователи выделяют пять кристаллических модификаций фуллерита из молекул C_{70}.

Конденсированные фуллерены – фуллериты обладают особыми физическими свойствами [87, 93].

Плотность фуллерита из C_{60} при нормальных условиях равна 1.69 г/см^3, что существенно меньше плотности графита (2.3 г/см^3) и алмаза (3.5 г/см^3). Это предполагает его более высокую сжимаемость.

При комнатной температуре увеличение давления от атмосферного до ~ 8 ГПа приводит к плавному изменению свойств фуллерита с образованием одномерно– и двумерно–полимеризованных фаз (рис. 9.68 – 9.70) с плотностью 1.8–2.5 г·см$^{-3}$. Исходные ГЦК кристаллы могут превращаться в орторомбическую, тетрагональную, ромбоэдрическую и другие структуры. При достаточном сближении молекул C_{60} становится возможным образование ковалентных связей между ними, что сильно ограничивает дальнейшее сближение. Оно не может быть меньше характерной длины связи в углеродных материалах 0.14–0.15 нм (при меньших расстояниях очень сильно возрастают силы отталкивания, обусловленные перекрыванием атомных оболочек). Центры соседних молекул не могут оказаться друг к другу ближе, чем на 0.85 нм.

При более высоком давлении, больше 20÷25 ГПа, наблюдаются структурные превращения с искажением и разрушением молекул, образованием разупорядоченных аморфных фаз плотностью 2.8–3.5 г·см$^{-3}$. Их можно рассматривать как промежуточные состояния при неравновесных превращениях из метастабильных кристаллов C_{60} в стабильные формы – алмаз и графит.

Механические характеристики фуллерита C_{60}, а также фаз с плотностью 2.5÷2.8 г·см$^{-3}$, полученных при его сжатии при высоких давлениях, имеют модуль Юнга E ~ 300÷400 ГПа, твердость по Виккерсу H_v~ 20÷30 ГПа, предел текучести α_y~ 10÷15 ГПа. Эти величины в два–четыре раза уступают аналогичным показателям для алмаза (E ~ 1100 ГПа, H_v~ 70÷140 ГПа, α_y~ 30÷60 ГПа) [55, 84, 104]. Более высокит механическит свойства проявляют ковалентно связанные фуллериты с малыми фуллеренами [1].

Температура плавления фуллерита C_{60} равна 1180 °C.

Энергия сродства к электрону фуллерита – 2.6 – 2.8 эВ. Потенциал ионизации составляет 7.6 эВ. Ширина запрещенной зоны равна 1.9 эВ. Химический сдвиг ЯМР равен ^{13}C 142.68 м.д. Частоты колебаний в ИК области: 528, 577, 1183, 1429 см$^{-1}$, а спектры комбинационного рассеяния: 1250, 1422, 1467, 1573 см$^{-1}$. Индекс рефракции: 2.2 (630 нм).

Стандартная энтальпия образования C_{60}, определенная калориметрически по теплотам сгорания, равна 2346 ± 5 кДж/моль для кристалла и 2530 ± 13 кДж/моль для газа, или 39.1 и 42.2 кДж/моль атомов C. Энтальпия сублимации при 298.15 K составляет 183.7 ± 5.1 кДж/моль**.**

Стандартная энтальпия образования фуллерита C_{70} равна 2555 ± 22 кДж/моль, фуллерена C_{70} в газовой фазе – 2755 ± 23 кДж/моль, в расчете на атом C (36.5 и 39.3 кДж/моль) это меньше, чем для C_{60}. Энтальпия сублимации при 298.15 K составляет 200.3 ± 6.1 кДж/моль.

Теплоемкость C_{60} при 298.15 K равна 525.6 Дж/(моль·K), а энтропия равна 427.1 Дж/(моль·K). В интервале температур 100 – 1000 K (если исключить области фазовых переходов) теплоемкость C_{60} и C_{70} в расчете на 1 атом C близка к теплоемкости графита. **Теплопроводность** C_{60} при температуре 300 K очень мала и равна 0.4 Вт/(м·K^{-1}).

Кристаллические фуллерены представляют собой **полупроводники** с узкой шириной запрещенной зоны – 1.5 эВ – 1.95 эВ и обладают фотопроводимостью.

Важной характеристикой полупроводников является характер и время релаксации носителей, в пленочных фуллеритах τ~ 5·10^{-8}с; характер изменения времени релаксации от температуры свидетельствует о локализации носителей и прыжковом механизме рекомбинации, включающем туннельный переход между локализованными состояниями. **Электропроводность** C_{60} близка к электропроводности графита вдоль оси *c,* т. е. перпендикулярно графитовым плоскостям и составляет 1.7·10^{-7} см$^{-1}$ при 300 K [104]. **Электросопротивление** равно 1014 Ом·м$^{-1}$[82].

Кристаллы C_{60}, легированные атомами щелочных металлов, обладают металлической проводимостью и переходят в сверхпроводящее состояние при 30К и выше.

Оптические свойства фуллерита связаны с его полупроводниковыми свойствами, в частности с величиной запрещенной зоны. Малая ширина запрещенной зоны предполагает фотопроводящие свойства фуллерита. Действительно, фуллерит C_{60}, и особенно смесь C_{60} и C_{70} является лучшим фотопроводником среди известных органических соединений. Фуллериты и водные растворы C_{60} проявляют нелинейные оптические свойства. Показатель преломления фуллерита C_{60} составляет 2.2 (длина волны 600 нм).

Магнитная восприимчивость фуллерита C_{60} отличается по результатам работ разных авторов – $\chi\sim -1\cdot10^{-6}$CGSM·моль$^{-1}$ [51] и $0.35\cdot10^{-9}$CGSM·моль$^{-1}$ [83].

Мнение о том, что фуллерены являются идеальной твердой смазкой, экспериментально не подтвердилось. Коэффициенты трения пленки C_{60} на кремнии оказались довольно большими (0.55–0.80). Меньшие значения коэффициента (0.25) свойственны сольвату $C_{60}\cdot4C_6H_6$ и аналогичным соединениям. (Для сравнения: коэффициент трения дуба по дубу близок к 0.4, а железа по латуни – 0.2).

При облучении фуллерита ультрафиолетовым или видимым светом с энергией фотонов выше оптической красной границы (1.7 эВ) происходит фотополимеризация (в отсутствии молекулярного кислорода). Процесс протекает подобно полимеризации при высоких давлениях.

9.4.7. Фуллериды

Соединения фуллерита с металлами называют **фуллеридами [**113, 116].Присоединение щелочных металлов к фуллериту может быть проведено в жидком NH_3. Кроме того, при температуре 400^{o}C в вакууме пары щелочных металлов диффундируют в кристаллическую решетку фуллерита с образованием структуры внедрения K_3C_{60}. С использованием твердофазной электрохимической ячейки получены более насыщенные щелочными металлами соединения $Li_{12}C_{60}$ и K_6C_{60}. Повышение давления увеличивает число присоединенных атомов щелочных металлов, особенно при нагревании. Так, при давлении 2.3 ГПа и комнатной температуре получен $Li_{12}C_{60}$, при 456.5 К – $K_{30}C_{60}$.

Известны соединения со щелочными металлами MC_{60} и M_3C_{60}, а также полученные при высоких давлениях M_4C_{60} и M_6C_{60}, образование которых происходит при полной перестройке структуры. В соединениях MC_{60} атомы щелочных металлов занимают в кристаллической решетке фуллерита октаэдрические пустоты. Соединения M_3C_{60}, например K_3C_{60}, Na_2CsC_{60}, $Na_2Rb_{0,5}Cs_{0,5}C_{60}$, обладают свойствами сверхпроводников [113, 116]. В них атомы щелочных металлов занимают оба типа пустот – октаэдрические и тетраэдрические.

Фуллериды, образованные щелочными металлами, чувствительны к атмосферному воздуху и парам влаги.

Известны соединения $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$ и $(NH_3)_xNaK_2C_{60}$ ($0.5 < x < 2.2$), которые образуются при интеркалировании молекул NH_3 в соответствующие экзофуллерены щелочных металлов. В некоторых таких соединениях октаэдрические пустоты занимают кластеры $Na–NH_3$, причем ион Na^+ смещен на 0.04–0.06 нм от центра пустоты. Ионы Cs^+ или Rb^+ находятся в тетраэдрических пустотах.

Получены фуллериды Ca_5C_{60} и Ba_6C_{60}, структура которых аналогична MC_{60} (у Ca_5C_{60} часть позиций М вакантна). В решетку Na_2C_{60} может быть интеркалирована ртуть, причем ее атомы сохраняют свой нулевой заряд. Азафуллерид $K_6C_{59}N$ изоструктурен K_6C_{60}. Известны фуллериды редкоземельных элементов, например Yb_2C_{60}, имеющий структуру M_3C_{60}, но с вакансиями. Косвенным путем выделены фуллериды типа $NaCoC_{60}$ и комплексные соединения, например, $[Mn(C_{60})(CO)_4]$. В кристаллическом состоянии получен Fe_2C_{60}.

Насыщенный атомами К или Cs фуллерид образует объемоцентрированную кубическую решетку (рис. 9.85).

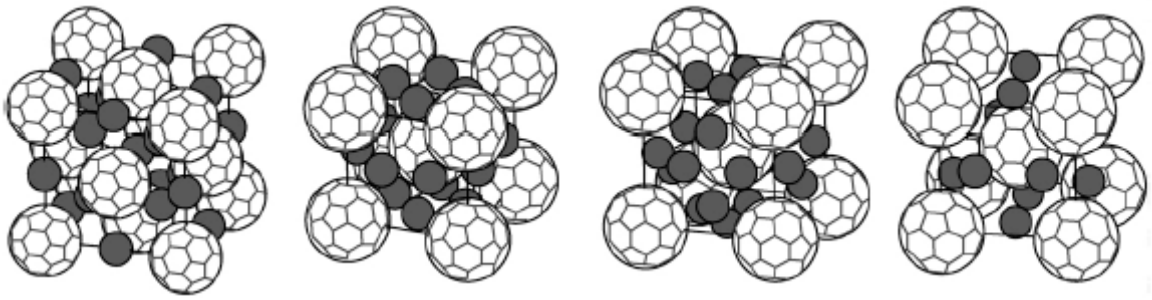


Рис. 9.85. Схематическое изображение структуры фуллеридов, допированных щелочными металлами. Заполнение междоузлий в структуре фуллерена C_{60} (большие сферы) атомами металла (маленькие сферы): а) гранецентрированная кубическая фаза A_3C_{60}, где A – K, Rb, Cs; б) объемноцентрированная орторомбическая фаза Cs_4C_{60}, Sr_4C_{60}, Ba_4C_{60}; с) объемноцентрированная кубическая фаза A_6C_{60}, где A – K, Rb, Cs; д) A–15 фаза смешанных Cs_3C_{60} и Ba_3C_{60} [113]

При образовании экзоэдрических соединений кристаллическая решетка фуллерита расширяется, ее параметр увеличивается. Ориентационный фазовый переход, свойственный чистому фуллериту C_{60}, при этом сохраняется, но происходит при более высоких температурах (например, при 299 К у Na_2CsC_{60} и 313 К у Na_2RbC_{60}).

Величина критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние пропорциональна параметру кристаллической решетки: для K_3C_{60} (параметр решетки a_0 = 1.424 нм) T_c – 18 К, для Rb_3C_{60} (a_0 = 1.4384 нм) T_c = 30 К, для Cs_3C_{60} T_c = 40 К (рис. 9.86).Внедрение в пустоты молекул, размер которых превышает размер атомов щелочных металлов, приводит к еще большему увеличению параметров решетки и к повышению T_c. Так, в системе $CHCl_3$ –C_{60} T_c = 80 К, в системе $CHBr_3$–C_{60} (a_0 = 1.445 нм) T_c = 117 К, в системе CHI_3–C_{60} (a_0 – 1.454 нм) T_c = 146 К (рис. 9.86).

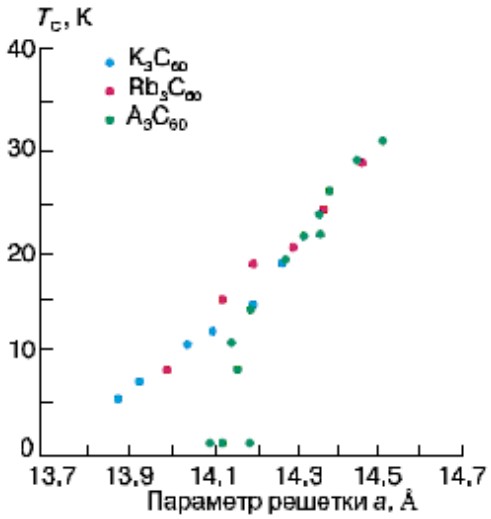


Рис. 9.86. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от параметра элементарной решетки щелочных фуллеридов [113]

В растворе получены соли KC_{60} и K_2C_{60}, а также анионы $C_{60}^-C_{70}^-$ и C_{60}^{2-}. Электрохимическое восстановление C_{60} может быть осуществлено, например, в бензонитрильном растворе перхлората тетра–n–бутиламмония.

Структуру фуллерида можно представить как слоистую с чередованием расположения атомов в слоях типа ...ABCABCABC... Большие (по сравнению с ионами металлов или атомными группами типа NO_3^-, NH_4^+, SO_4^{2-}) размеры молекул определяют значительные размеры параметра кристаллической решетки и пустот (полостей) в ней.

Кристаллизованные из растворов фуллериды часто содержат молекулы растворителей в междоузлиях. Такие продукты можно отнести к клатратам, молекулярным комплексам

или сольватам, образованных слабыми ван–дер–вальсовыми связями. Клатраты имеют более низкую симметрию, чем фуллериты. На рис. 9.87 представлены мотивы упаковок в кристаллической структуре фуллеритов с различными включениями.

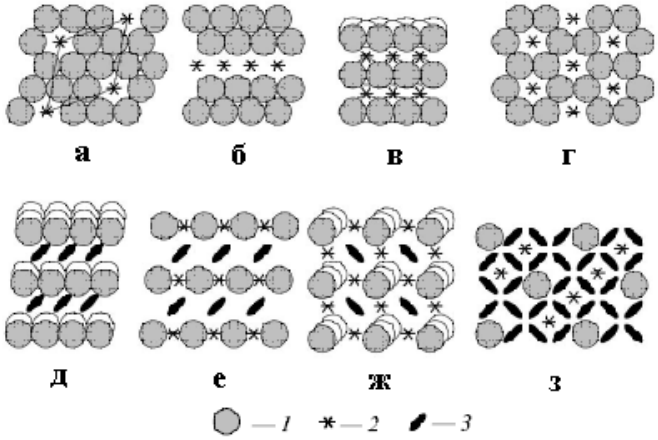


Рис. 9.87. Основные мотивы упаковок в молекулярных кристаллах производных C_{60}:
Мотив: а– «почти плотная», б – двойные слои, в – плотные слои, г – каркас, д – разделенные плотные слои, е – разреженные слои, ж – колоночный, з – островной. 1 – фуллерен, 2– молекула растворителя, 3 – молекула «гость» [113]

В особых условиях была получена метастабильная модификация C_{60}, в которой молекулы уложены по типу двухслойной плотнейшей упаковки.

Недавно у полимеризованной формы металлизированного фуллерена C_{60} при комнатной температуре обнаружены ферромагнитные свойства. Полимеризованный фуллерен $Rh–C_{60}$ с ромбоэдрической структурой имеет температуру Кюри 500 К и обладает типичной для ферромагнетиков кривой гистерезиса. При нагреве и деполимеризации образец $Rh–C_{60}$ теряет ферромагнитные свойства.

Гетерофуллериды щелочных и щелочноземельных металлов Cs_2MC_{60}, K_2MC_{60}, Rb_2MC_{60}, CsM_2C_{60}, KM_2C_{60}, RbM_2C_{60}, где (M = Be,Mg, Ca, Ba) получают по обменным реакциям гомофуллеридов щелочных металлов с безводными галогенидами металлов второй группы в органических растворителях, например, в тетрагидрофуране:

$$K_4C_{60} + BeCl_2 \longrightarrow K_2BeC_{60} + 2KCl$$

или

$$K_5C_{60} + 2MgCl_2 \longrightarrow KMg_2C_{60} + 4KCl.$$

Соединения этого класса являются черными кристаллическими веществами, более легкие структуры проявляют сверхпроводимость при $T_c < 25$ К (соединения тяжелых s–элементов Cs и Ba сверхпроводимость не проявляют). Природа парамагнитных центров гетерофуллеридов пока не установлена [116].

Фуллерен C_{70} образует со щелочными металлами фуллериды M_nC_{70}, где $n = 1$, 4 и 6. Производные щелочных металлов должны быть и у других фуллеренов. Синтез фуллеридов щелочных металлов может быть проведен из органических растворов с использованием, например, монометиламина.

9.4.8. Фуллереноподобные вещества

Молекулы, подобные фуллеренам, могут образовывать некоторые простые вещества, а также многие бинарные соединения. Теоретически исследованы кластеры кремния и фосфора. Кластеры кремния – сферические частицы Si_{32}, Si_{36}, Si_{60} (рис. 4.8), могут быть устойчивыми [118], а кластеры фосфора с числом атомов от 14 до 60 проявляют тенденцию к разложению на P_4.

Получены неорганические фуллереноподобные вещества (рис. 9.88, 9.89) [119-121]. Это халькогениды молибдена Ф–MoS_2 и вольфрама Ф–WS_2 (Ф – означает фуллереноподобную структуру вещества). Кривизна структур MoS_2 и WS_2 появляется из-за дефектов в

гексагональных плоскостях. Для образования замкнутых сферических молекул вместо 12 пятиугольных циклов (как в углеродных фуллеренах) в их структуре необходимы 4 треугольных цикла или 6 ромбических циклов. Халькогениды молибдена Ф–MoS_2 и вольфрама Ф–WS_2 проявили очень хорошие смазочные свойства в широком диапазоне условий. Механизм смазывания наночастиц Ф–WS_2 существенно отличается от соответствующего механизма в кристаллических пудрах и заключается более во вращении частиц, чем в межплоскостном скольжении. Тенне и др. заметили, что полая структура наночастиц способствует смазыванию, так как она позволяет частицам деформироваться эластично, а не жестко, что уменьшает диссипацию энергии, связанную с трением. Замкнутый характер наночастиц с малым количеством ненасыщенных связей делает их менее чувствительными к химическим воздействиям.

Синтезировали дисульфидные фуллерены по реакции взаимодействия сероводорода с триоксидами металлов в условиях дугового разряда или лазерной абляции. Проводили также дуговой разряд в деионизованной воде с анодом из смеси металла с дисульфидом, распылительный пиролиз растворов $(NH_4)_2MoS_2$ или $(NH_4)_2WS_2$ и др. Воздействие ультразвука увеличивает выход продукта.

Методами коллоидной химии из растворов получены неорганические фуллереноподобные частицы MoS_2 и $CdCl_2$ (рис. 9.88 и 9.89) [119–121]. Синтезированы неорганические фуллерены галогенидов металлов – Ф– $NiCl_2$, Ф–$CdCl_2$ Ф–LnF_3; оксо– и гидроксогалогениды лантаноидов – Ф–Tl_2O, Ф–$Ln(OH)_3$. Некоторые из них могут применяться в составе твердых смазок и антифрикционных покрытий.

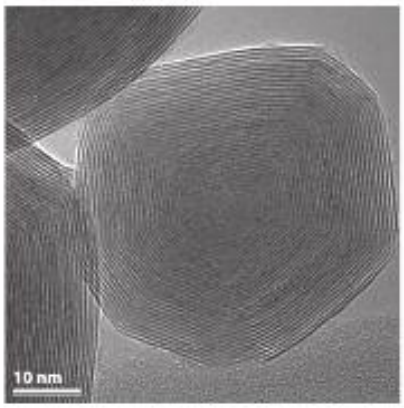


Рис. 9.88. ТЭМ изображение наночастицы IF–MoS_2 [121]

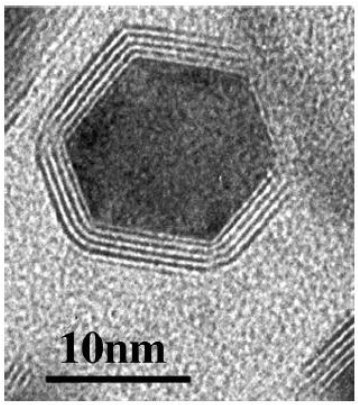
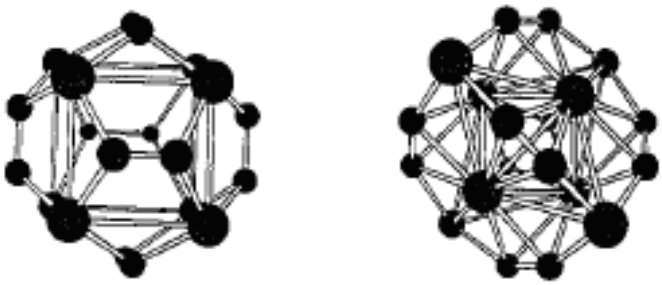


Рис. 9.89. ТЭМ изображение $CdCl_2$ клеточной структуры с четырьмя слоями в гексагональной симметрии. Расстояние между слоями 0.58 нм [119]

Образование неорганических фуллереноподобных веществ, как правило, не требует участия катализаторов, но протекает при высоких температурах. Помимо указанных выше способов для синтеза используют электронные и ионные пучки, нагревание с помощью зонда сканирующего туннельного микроскопа. Ф–LnF_3 и Ф–$Ln(OH)_3$ были синтезированы гидротермальным методом при температурах 80–180°C. Неорганические фуллереноподобные вещества (в частности, содержащие поверхностные ОН–группы) могут подвергаться функциализации.

Новый класс химических соединений, структура которых аналогична структуре фуллеренов C_{20} – металлокарбоны или меткары. Часть атомов углерода в C_{20} замещена атомами металлов – M_8C_{12} (M = Ti, V, Cr, Fe, Zr, Hf, Mo). Это очень прочные соединения, так энергия связи, приходящаяся на один атом молекулы Ti_8C_{12}, составляет 6.1 эВ, а в молекуле C_{60} она равна 7.4 – 7.6 эВ [103]. Молекулы меткаров обладают высокой симметрией, так как все атомы металла и все атомы углерода занимают в молекуле одинаковые позиции.

На рисунке 9.90 представлены шаростержневые модели структуры изомеров металлокарбогедренов – M_8C_{12}.



а) б)

Рис. 9.90. Модели структуры изомеров металлокарбогедренов – M_8C_{12}:
а – T_h– изомер, б – T_d – изомер [88]

Молекулы меткаров $M_{13}C_{22}$и $Cr_{14}C_{21}$ имеют структуру двух пентагондодекаэдров с общей гранью, а $Cr_{22}C_{35}$ – трех додекаэдров с двумя общими гранями [88, 103].

Практическое применение меткаров: Ti_8C_{12} предполагается использовать в системах электронной памяти.

9.4.9. Природные фуллерены

Самым удивительным в истории открытия фуллеренов оказалось их присутствие в земной коре и даже в саже керосиновых ламп.

Фуллерены обнаружены в природных минералах – **шунгитах**, метеоритах и межзвездных газах[81, 83]. Шунгиты сформировались около 2 млрд. лет назад и получили название от поселка Шуньга. Содержание углерода в шунгитовых породах меняется от 1 до 70%, в отдельных жилах и вкраплениях – до 98 %. Углерод находится в виде глобул размером около 10 нм, не имеет кристаллической структуры и, как считается, не способен к графитизации. Концентрация фуллеренов в шунгитах очень мала ~ $1–10\cdot10^{-4}$ %, что исключает возможность экономичного извлечения фуллеренов.

В Зажогинском месторождении содержится большое количество минерала шунгита (более 150 млн. т.). Прогнозируемые ресурсы шунгитовых пород в Карелии превышают 2 млрд. т. В 2004 г. добывали 80 тыс. т. породы в год. Так как фуллерены недостаточно термодинамически устойчивы, то под действием атмосферного озона и ультрафиолетового излучения они разлагаются. Они могут существовать очень длительное время, если содержатся в изолированных условиях в структурах горных пород.

С наличием в шунгитах фуллеренов связывали целебное действие открытых еще в 1714 г. кончезерских марциальных вод, которыми лечился Петр I и члены царской семьи в 1719–1724 гг. Однако, кончезерские воды содержат также сульфат натрия и соли железа, которые в определенной мере также проявляют целебное действие.

Шунгитовые породы с фуллеренами обнаружены и в других областях России, в Узбекистане, в изверженных породах Бени-Бушера в Марокко и др.

При извержениях вулканов, ударах молнии и падении астероидов возникают условия быстрого развития высоких температур и давлений, при которых могут сформироваться фуллерены. Для образования фуллеренов из углеродсодержащих песчаников необходимо, чтобы развиваемое давление составляло не менее 27–30 МПа, а температура была не ниже 2500–3000°С.

Фуллерены найдены в метеоритах, следовательно, возможно их образование в атмосфере звезд. Предполагается, что некоторые диффузные полосы, обнаруженные в спектрах межзвездных облаков, могут быть обязаны своим происхождением ионам C_{60} и фуллеренам. Результаты исследований метеоритов типа углеродистых хондритов (в частности, метеорита Альенде) противоречивы. Концентрация фуллеренов в метеоритах очень мала и не превышает 10^{-5} мас. %, а распределены они в массе метеоритов крайне неравномерно.

Некоторые фуллерены космического происхождения содержат благородные газы, в частности гелий, и могли образоваться в так называемых углеродных звездах. Предполагается даже, что газонаполненные фуллерены сыграли определенную роль в эволюции атмосферы Земли.

В «метеоритных» фуллеренах содержится в основном изотоп ^{3}He, имеющий космическое происхождение (выделяющийся из земной коры гелий – изотоп ^{4}He). Изучение состава метеоритов позволяет предполагать новые интересные идеи эволюции Земли. Так возраст метеорита Альенде оценивается в 4.6 млрд. лет, что значительно больше возраста самой Земли. «Метеоритные» фуллерены были обнаружены в отложениях, возникших на границе пермского и триасового периодов. Предполагается, что падение в тот период космического тела вызвало катастрофические последствия и гибель большинства представителей флоры и фауны того периода (в частности, динозавров).

Фуллерены космического происхождения были обнаружены в России (Сибирь), Китае, Японии и в других регионах Земли.

Фуллерены и нанотрубки обнаружены в природных нефтях. В природных битумах концентрация фуллеренов C_{60} 0.2– 0.3 ппм.

В образцах лунного грунта фуллерены не обнаружены [83]. Предполагается, что или образование фуллеренов из лунного углерода протекает крайне медленно, или образующиеся фуллерены разлагаются очень быстро и поэтому не могут накапливаться.

9.4.10. Возможные области применения фуллеренов и материалов на их основе

Первые исследования фуллеренов показали, что их применение может быть перспективно в таких отраслях производства, как энергетика (источники тока, сверхпроводники, добавки в топливо), материаловедение (оптические, магнитные, фотоэлектрические и изоляционные материалы, тонеры, композиты, мембраны), сенсорика, биология и медицина [55, 79–84, 104, 117, 130]. Однако, реальные попытки их практического использования столкнулись с рядом проблем.

Анализ патентной литературы может служить индикатором состояния вопроса о применимости фуллеренов. Общее число патентов, в которых предлагается использование фуллеренов и нанотрубок, за 5 лет с 1998 по 2002 г. превышает 700. Наибольшая их часть имеет отрасли предполагаемого применения – электричество и инструменты, неорганическая, органическая и биохимия, металлургия, здравоохранение и т.д. В последние годы в большей мере предлагается использование функционализированных фуллеренов и материалов с их содержанием [82].

Наибольшее число патентов посвящено применению фуллеренов и нанотрубок в полупроводниковой технике и наноэлектронике. Фуллерены обладают нелинейными оптическими свойствами, т. е. их оптические характеристики меняются в зависимости от интенсивности падающего излучения. Растворы некоторых производных фуллерена C_{60}, а также композиты и стекла на основе соединений C_{60} могут использоваться как эффективные **оптические ограничители** (фильтры).

Из фуллеренов и композитов, содержащих фуллерены, можно делать электроды **суперконденсаторов,** акцепторы электронов в гибких **солнечных батареях** на основе полимерных пленок, **фотодетекторы** рентгеновских лучей, носители катализаторов в **топливных элементах.** Рассматривается возможность создания фотонных устройств на основе фуллеренов.

Композиты на основе полимеров с наполнителями из фуллеренов предполагается использовать при создании фотодетекторов и транзисторов, для защиты от электромагнитного излучения, антикоррозионных покрытий.

Подсчитано, что широкое применение фуллеренов в полимерах для электроники станет возможным, если цена фуллеренов или их производных упадет до 100 долларов, в фармацевтике – до 10, в косметике – до 1, а в композитах – до 0,3 долларов за 1 г.

Эндоэдральные металлофуллерены могут оказаться перспективнее самих фуллеренов и послужат основой для практического применения и создания новых материалов с уникальными электрическими, магнитными, оптическими, химическими и биологическими свойствами. Однако их высокая стоимость и высокая реакционная способность делают их широкое применение пока нереальным [55, 82, 83, 130].

Фуллерены, по данным Центра научно–исследовательских работ Института ядерной физики в Санкт–Петербурге, могут применяться в качестве антифрикционных (рис. 9.), противоизносных и антизадирных добавок к промышленным смазочным маслам, смазкам, резине для шин автомобилей и др.

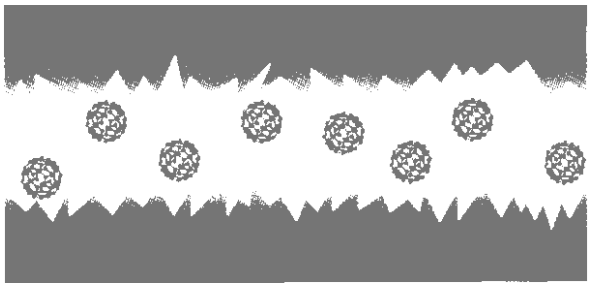


Рис. 9.91. Схема антиизносного механизма фуллеренов [130]

Фуллерены перспективны в качестве **катализаторов**. Возможны три варианта их использования: 1) как активных компонентов; 2) в качестве лигандов (в гомогенном катализе); 3) как носителей (в гетерогенном катализе).

Фуллеренсодержащая сажа катализирует реакции гидрогенизации и дегидрогенизации, например, при получении моторных топлив из тяжелых нефтяных фракций и высших углеводородов из метана. Луковичные фуллерены оказались эффективными катализаторами превращения этилбензола в стирол.

Фуллериты предполагалось использовать в качестве **аккумуляторов водорода** [105]. Содержание водорода в $C_{60}H_{60}$ составляет около 7.7 мас.%, и, если бы образование этого соединения протекало полностью и было обратимо, его можно было бы использовать для хранения водорода.

Интересной особенностью C_{60} является его переход в алмаз при комнатной температуре и давлении 15–25 ГПа. Степень превращения составляет 100%, однако алмаз получается в виде порошка с размером частиц 2–100 нм. Однако такой синтез алмаза слишком дорог. Фуллерены являются сокатализаторами синтеза алмаза при высоких температурах и давлениях.

Фуллериды щелочных металлов проявляют **сверхпроводящие свойства,** поэтому могут быть использованы в качестве сверхпроводников.

Полимеры на основе фуллеренов могут быть значительно устойчивее обычных полимеров. Фторированные фуллерены фирма «Дюпон» предполагает использовать для создания фторполимеров, в частности для модифицирования известного политетрафторэтилена (тефлон). Функциализованные фуллерены могут использоваться в производстве гибких фотодиодов, солнечных батарей и полимерных стекол с защитными функциями.

Органические производные фуллеренов имеют потенциально широкие области применения **в биологии и медицине** [63], в частности для фоторасщепления ДНК, ингибирования протеазы СПИДа, нейропротективного действия и апоптоза (естественная смерть клетки). Планируется их применение для лечения болезней Альцгеймера и Паркинсона, паралича, атеросклероза. Перспективны, в частности, соединения с привитыми к фуллеренам аминокислотами. Фуллерены могут использоваться для модифицирования белков. По своему диаметру молекула C_{60} близка к стероидным гормонам или белковым альфа–спиралям, поэтому производные фуллерена являются идеальными лигандами энзимов и рецепторов [35].

Фуллерен C_{60} проявил себя как хороший **антиоксидант,** который в 10 – 100 раз более эффективен, чем витамин Е.

Окислительное поражение свободными радикалами относится к главным факторам, вызывающим гибель клеток и заболевания органов, является причиной многих болезней (дегенерация центральной нервной системы, диабет, атеросклероз, ишемическая болезнь сердца) и физического старения организма. Свободные радикалы возникают в процессе нормального поглощения кислорода и за счет цепных реакций могут нарушать химические связи в десятках и сотнях энзимов, клеточных мембранах, молекулах ДНК. Здоровый организм вырабатывает эндогенные антиоксиданты – энзимы (дисмутаза, каталаза) и небольшие молекулы (глутатион, витамины С и Е), которые дезактивируют свободные радикалы. Однако с возрастом и при некоторых заболеваниях концентрация антиоксидантов, вырабатываемых организмом, снижается.

Фуллерен C_{60} уникален тем, что содержит 30 двойных связей, каждая из которых способна нейтрализовать свободные радикалы, причем делает это с очень высокой скоростью. При взаимодействии свободных радикалов с C_{60} образуются очень прочные соединения. Предполагается, что это взаимодействие носит каталитический характер. Попадая в организм, молекулы фуллеренов накапливаются в клеточных митохондриях, где при заболеваниях создается наибольшая концентрация свободных радикалов.

Большое значение могут приобрести **водорастворимые производные фуллеренов.** Как правило, чем больше полярных групп содержат присоединенные к фуллерену цепи, тем выше растворимость в воде. Установлено, что цитотоксичность водорастворимых фуллеренов может меняться в очень широких пределах (более чем на 7 порядков) при функциализации. В некоторых случаях проявляется фототоксичность. Свойства фуллеренов можно использовать при создании **антираковых и бактерицидных препаратов**. Уже появились сообщения о терапевтическом применении производных фуллерена в качестве **антивирусных средств**, успокоительных лекарств и др. [117].

Необходимо отметить, что высшие фуллерены, например C_{82}, имеют тенденцию накапливаться в легких, печени и костях, в то время как C_{60} имеет очень низкую токсичность даже при высоких концентрациях в организме, молекулы функционализованного C_{60} выводятся из организма сравнительно легко.

Агрегаты C_{60}, образующиеся при контакте органических растворов с водой, обладают цитотоксичностью: половина клеток погибает в течение 48 ч при концентрации 20 частей на миллиард (около $2 \cdot 10^{-7}$%). Действие проявляется в разрушении клеточных мембран и окислении липидов, причем действующим веществом являются анионы супероксида. Токсичность водорастворимых фуллеренов сильно зависит от привитых к поверхности групп. Токсичность производных фуллеренов намного ниже, чем у большинства используемых лекарственных средств. Так, $C_{60}(OH)_{24}$ на семь порядков менее токсичен, чем C_{60} [83, 117]. Эндофуллерены (содержащие, например, ^{3}He или ^{129}Xe) могут использоваться как **метки** для исследования биологических процессов в живом теле методом ЯМР–спектроскопии. Эндоэдрические фуллерены, содержащие кобальт, перспективны для **магниторезонансных** исследований человеческого тела [117].

Хелаты с ионом Co^{3+} и диэтилтетраминпентауксусной кислотой имеют коммерческое название «магневист» и уже применяются в медицинской практике (уникальность иона Co^{3+} состоит в том, что у него 7 неспаренных электронов). При введении во внутрь организма соединение усиливает сигналы протонов воды и позволяет получать более контрастные изображения внутренних органов.

Фуллерены хорошо защищают нервные клетки от необратимых повреждений, вызываемых радикалами. Они «приклеивают» радикалы к своей наружной поверхности и не позволяют им взаимодействовать с нейронами. Нейродегенеративные заболевания, например, болезнь Альцгеймера, можно облегчить при помощи фуллеренов. Фуллерены обладают высокой сорбционной способностью, они тем лучше взаимодействуют с адсорбатом, чем более он гидрофобен и менее отрицательно заряжен. Фуллерены можно с помощью маг-

нитных устройств перемещать по плазме человека и фиксировать в определенной части организма. Фуллерены могут аккумулировать на себе лекарства, которые необходимо доставить в нужную часть организма.

В 1992 г. Сиз Деккер, соединив углеродную трубку с ДНК, получил единый наномеханизм, что послужило основой для развития нанобиотехнологий [131].

Биочипы и биосенсоры – электрохимические устройства, предназначенные для анализа химических соединений в жидких и газообразных средах, уже нашли практическое применение [133]. До недавнего времени основу биосенсоров составляли ферментные электроды. В них собственно сенсорной частью, реагирующей с определяемым веществом, были ферменты, прикрепленные к поверхности подложки некоторой пластинки или гелевой пленки. Биосенсоры или биочипы во многом схожи с электронными компьютерами – те и другие собирают и обрабатывают огромное количество информации на малой поверхности. ДНК–чипы, белковые чипы и чипы для определения низкомолекулярных химических веществ в миниатюре воспроизводят специальную химико–аналитическую лабораторию. Современные биочипы уже могут практически все – за короткое время определять несколько тысяч аллергенов, онкогенов, различных биологически активных веществ и даже генетических дефектов. Они заменяют целые иммунологические лаборатории, в тысячи и десятки тысяч раз увеличивают производительность большинства диагностических методов.

Появляется возможность их имплантации в организм человека и животных, что позволит врачам контролировать и своевременно корректировать физико–химические характеристики внутренних органов и сред организма. Например, биочип, анализирующий и корректирующий холестерин в крови, может существенно сократить «фронт работ» кардиологов. То есть, нет повышенного холестерина – нет ишемии сердца и мозга, инфаркта и инсульта. Применение фуллеренов в травматологии позволит ускорить заживление ран и ушибов мягких тканей. Фуллерены способны достаточно легко проникать сквозь различные биологические мембраны, что позволяет использовать их в качестве меток в медико-биологических исследованиях. Парамагнитные эндоэдральные гидроксифуллерены предполагается использовать в магнитно-резонансной томографии в качестве контрастного реагента [117].

Кроме того, металлофуллерены с радиоактивными нуклидами металлов можно использовать в качестве радиопрепаратов.

Гелиевые эндофуллерены нашли химическое применение для исследований структуры молекул методом ЯМР.

Неорганические фуллерены Ф–WS_2 и Ф–MoS_2 являются перспективными смазочными материалами – «молекулярными шаровыми подшипниками» – особенно в условиях вакуума [119–121].

9.5. Углеродные нанотрубки и нановолокна

Наряду с наиболее симметричной из всех возможных молекул, C_{60}, и другими сферическими фуллеренами, из паров углерода образуются также и нанотрубки. Они образуются при добавлении атомов или частиц другого сорта (кластеров кобальта, никеля) в источник углеродного пара. Кластеры металлов обеспечивают условия, при которых энергетически выгодным оказывается рост углеродных трубок. Возникновение и рост нанотрубок есть процесс самосборки углеродных нанообъектов с участием металлических кластеров в качестве темплата.

9.5.1. История открытия и этапы развития

Открытие нанотрубок уходит в историю исследования углеродных материалов. Нитевидные микро– и наноразмерные частицы углерода известны более сотни лет. В 1889г. был выдан американский патент на получение трубчатых форм углерода, образующихся при пиролизе смеси CH_4 и H_2 в железном тигле [13]. В 1974 – 1975 гг. Эндо и др. [141]

опубликовали работу с описанием тонких трубок, диаметр которых менее 10 нм. В 1992 была опубликована статья [142], в которой отмечено, что нанотрубки наблюдали еще в 1953 г. В статье Л.В. Радушкевича и В.М. Лушкиновича [143] еще в 1952 г. сообщалось об электронно-микроскопическом наблюдении углеродных волокон с диаметром порядка 100 нм, полученных при термическом разложении оксида углерода на железном катализаторе. Авторы наблюдали **углеродные нанотрубки** (УНТ) и **углеродные нановолокна** (УНВ); они обнаружили также спиралевидные и двойные спирали из УНВ.

В 1960 г. была опубликована статья о синтезе полых углеродных **наноусов**, имеющих рулонную структуру [144]. В 1983 году А.М. Нестеренко с соавторами представили строение УНТ в виде свернутых в цилиндр моноатомных двумерных сеток графита [145]. Авторы предположили образование **хиральных** и **ахиральных** УНТ. Э.Г. Раков на основании анализа электронно-микроскопических снимков, приведенных в работе [145], считает, что ее авторы получили **многослойные углеродные нанотрубки** (МУНТ) [13].

Спустя девять лет МУНТ были снова переоткрыты Ииджимой в продуктах дугового синтеза фуллеренов [146]. Практически в это же время Л.А. Чернозатонский с соавторами [147] наблюдал новую структуру углерода в твердотельной фазе, где атомы собраны в длинные макромолекулы в виде трубок диаметром $d_t \cong 1$ нм с «запаянными» концами. Эти трубки, в свою очередь, собраны в волокна диаметром $d_F \cong 5$ нм. На основании анализа результатов электронной и туннельной микроскопии авторы предположили, что полученные углеродные структуры образованы трубообразными кластерами $C_{60+18n}(n>> 1)$ – **тубуленами**, каждый из которых состоит из цилиндрического фрагмента графитовой поверхности, закрытого с обоих концов полусферами – половинками молекулы фуллерена. Получение МУНТ в граммовых количествах электродуговым методом описано в [148].

Существует немало теоретических работ, в которых предсказывались тубулярные формы углерода. Так, М.Ю. Корнилов не только предсказал возможность существования **однослойных углеродных нанотруб** (ОУНТ) еще в 1986 г., но и высказал предположение об их большой упругости [149]. И только в 1993г. были экспериментально получены ОУНТ японскими учеными Ииджимой и Ичихаши [150] и специалистами компании «IBM» [151]. В первые годы после открытия **однослойных углеродных нанотрубок** (ОУНТ) их называли фуллереновыми трубками (тубуленами), графитовыми (графеновыми) трубками, трубками на основе C_{60}.

В 1994 году синтезированы углеродные **наноконусы** [48].

В 1995 и 1996 гг. были опубликованы результаты использования лазерно–термического способа получения ОУНТ, впервые позволившего синтезировать значительные количества (до 10 г) сравнительно чистого материала в одном эксперименте.

9.5.2. Строение углеродных нанотрубок

Бездефектные углеродные нанотрубки представляют собой цилиндрические образования (рис. 1.8, 4.8, 9.92) из свернутых графенов – плоскостей атомов углерода (рис. 9.93, 9.94), находящихся в состоянии sp^2–гибридизации. Негибридизированные p_z орбитали образуют электронное облако ниже и выше графеновой плоскости. Электронные облака мобильны и обусловливают высокую электрическую проводимость углеродных нанотрубок вдоль их длины.

В зависимости от способа свертывания графеновых листов существуют три формы цилиндрических **однослойных** УНТ, обладающих разными физическими свойствами:

– **ахиральные типа кресла** (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ, рис. 9.92 а);

– **ахиральные типа зигзага** (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ, рис. 9.92 б);

– **хиральные** (любая пара сторон каждого шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°, рис. 9.92 в, 9.93).

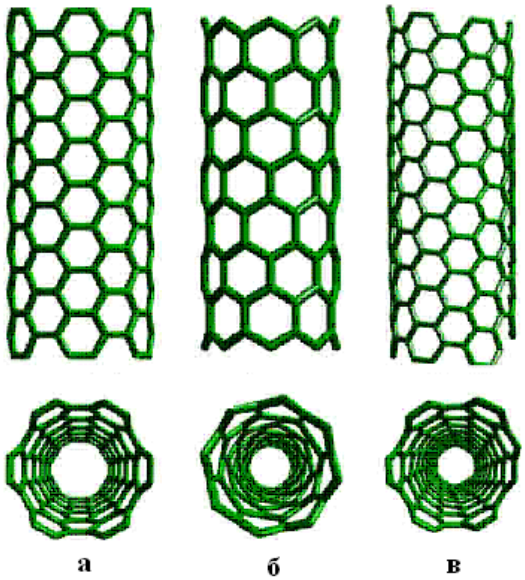


Рис. 9.92. Типы нанотрубок: кресло (а), зигзаг (б), хиральная (в) [13]

Двумерная структура поверхности УНТ передается вектором свертки (хиральности) R**,**который определяется уравнением:

$$\mathbf{R}=nR_1+mR_2,$$

где R_1 и R_2– единичные векторы гексагональной сетки, nи m –хиральные[1] индексы, целые числа. Обозначения индексов иллюстрирует рис. 9.93 и 9.94.

Индексы nимоднозначно связаны с диаметром нанотрубки d*:*

$$d= (\mathbf{a}/\pi)[3(n^2 + m^2 + nm)]^{0,5},$$

в котором **a** – межатомное расстояние в плоской углеродной сетке (**a** = 0.1421 нм), и хиральным углом (θ характеризует отклонение от конфигурации зигзага и меняется в пределах от 0 до 30°): $\theta = \text{arctg}[-\sqrt{3}m/(2n+m)]$ или $\theta = \text{arctg}[-\sqrt{3}n/(2m+n)]$.

Ахиральные УНТ типа кресла имеют индексы (n, n) и θ = 30°, типа зигзага – (n, 0) или, что полностью эквивалентно, (0, m*)* и θ=0°, хиральные УНТ– (n, m), 0>m>30°.

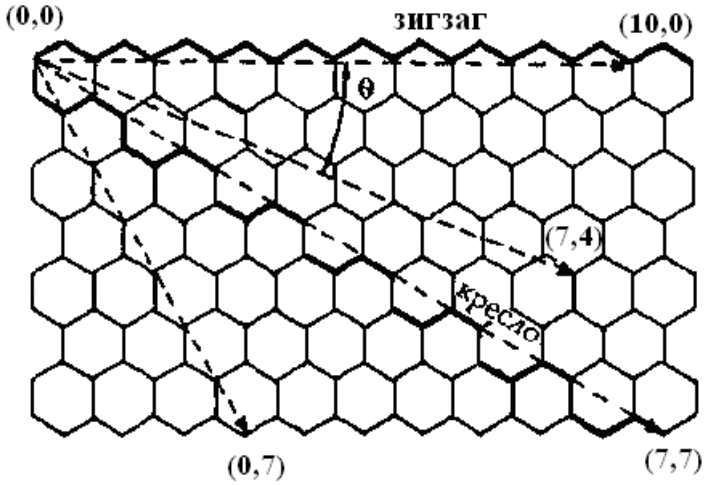


Рис. 9.93. Индексы и векторы для обозначения однослойных углеродных нанотрубок [138]

[1]Хиральность (chirality) – свойство объекта не совмещаться со своим зеркальным изображением ни при каких перемещениях и вращениях.

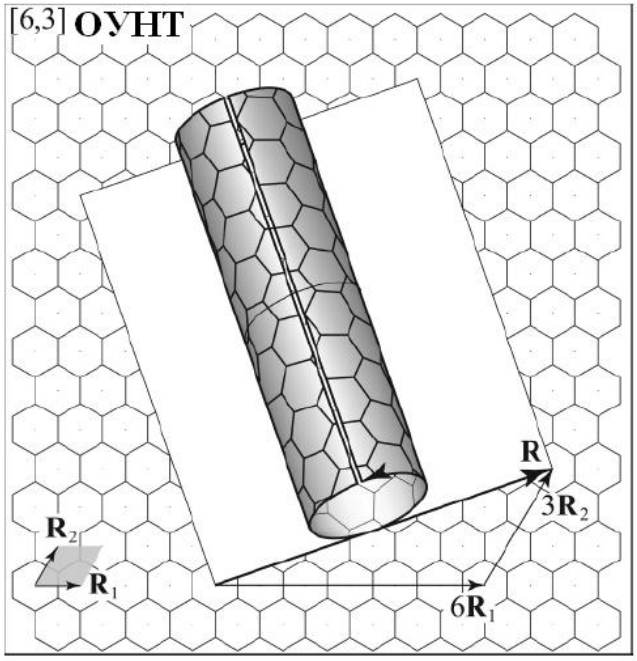


Рис. 9.94. Образование хиральной ОУНТ [138]

Радиус УНТ (n, 0) определяется уравнением R = 0.0392n нм, радиус УНТ (n, n) – уравнением R = 0.0678n нм. Используя эти уравнения, можно определить значения диаметра УНТ. В таблице 9.5 приведено соотношение между хиральными индексами и диаметром ОУНТ [13].

Таблица 9.5

Соотношение (n, m) и диаметра УНТ d, нм

(n, m)	(3, 3)	(6, 0)	(5, 5)	(10, 0)	(10, 10)	(15, 0)	(15, 15)
d, нм	0.4068	0.4704	0.6780	0.7830	1.356	1.176	2.034

В любом случае межслоевое расстояние в МУНТ близко к расстоянию между слоями графита (0.34 нм), а у дефектных МУНТ может достигать 0.4–0.5 нм. В этом отношении МУНТ напоминают фуллерены с луковичной структурой. Число слоев МУНТ может достигать нескольких десятков.

Межслоевое расстояние $\boldsymbol{d}$ в бездефектных многослойных УНТ зависит от диаметра трубок и уменьшается с ростом диаметра D от 0.39 до 0.34 нм, подчиняясь уравнению

$$\boldsymbol{d}_{002} = 0.344 + 0.1e^{-D/2}.$$

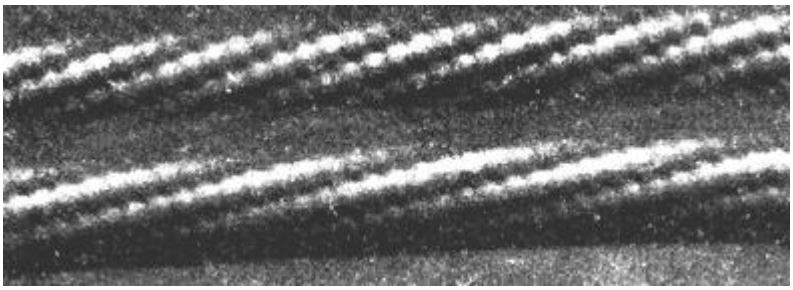


Рис. 9.95. Изображение двух хиральных ОУНТ с видимой спиральной структурой (туннельная микроскопия высокого разрешения) [130]

Эта зависимость наиболее выражена при D<10 нм и хорошо прослеживается также на двухслойных УНТ. Повышение давления до 8–10 ГПа приводит к линейному уменьшению величины $\boldsymbol{d}_{002}$.

МУНТ, содержащие вставленные одна в другую трубки с разным характером проводимости, стабильны, что открывает еще одну возможность создания нанометровых электронных устройств.

Внутренние трубки могут перемещаться внутри внешних. Сопротивление скольжению внутренней УНТ диаметром 5 нм, вытягиваемой из раскрытой внешней УНТ, не зависит от их взаимного расположения, постоянно на всем пути скольжения и составляет величину ~ 4 нН.

Двухслойные углеродные нанотрубки (ДУНТ) также относятся к числу устойчивых нитевидных образований (рис. 9.96). Они имеют значительно больше структурных вариантов и могут быть подразделены на **четыре** основных **типа**: зигзаг@зигзаг, кресло@кресло, зигзаг@кресло и кресло@зигзаг. По расчетам, радиусы трубок первых двух типов определяются выражениями:

$$R_{зигзаг} = 0.173n_{кресло} + 0.878 \text{ нм}, \quad R_{кресло} = 0.0578n_{зигзаг} + 0.507 \text{ нм}.$$

Предполагается, что внешние слои ДУНТ представлены преимущественно полупроводниковыми трубками, а внутренние – металлическими или полупроводниковыми.

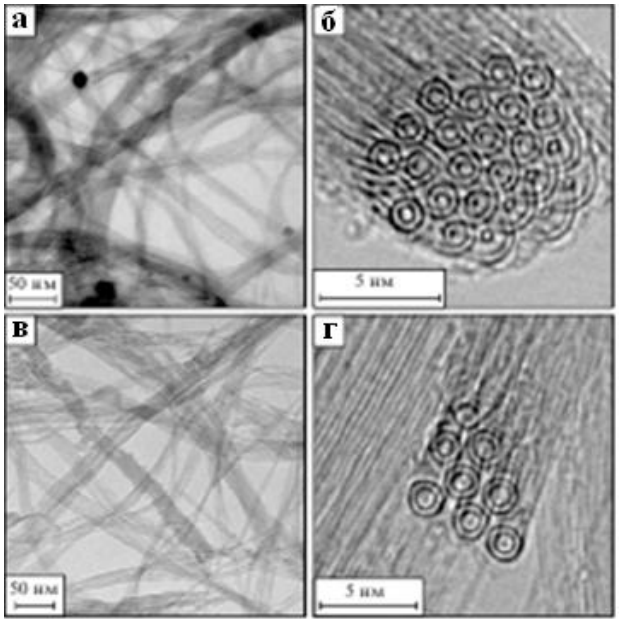


Рис. 9.96. ПЭМ изображение исходных (а, б) и фторированных (в, г) двухслойных УНТ
(а, в – снимки низкого разрешения, б, г – снимки поперечных сечений УНТ высокого разрешения) [154]

Строение многослойных углеродных нанотрубок МУНТ более разнообразно: они могут быть составлены из коаксиальных цилиндров («русская матрешка»), иметь вид рулонов или «папье–маше» (рис. 9.100).

От большинства ОУНТ они отличаются увеличенным внутренним диаметром (от 1 до 6 нм). Увеличение диаметра нанотрубок приводит к уменьшению их удельной поверхности (рис. 9.97). Удельная поверхность внешней стороны индивидуальных ДУНТ, рассчитанная в предположении, что межслоевое расстояние равно 0.34 нм, меняется от ~ 800 $м^2/г$ при внешнем диаметре 2 нм до ~ 700 $м^2/г$ при диаметре 6 нм и ~ 680 $м^2/г$ при диаметре 10 нм [13]. Еще более резко падает суммарная удельная поверхность (внешней и внутренней сторон) МУНТ, а также количество поверхностных атомов (рис. 9.97) Для десятислойных УНТ она на порядок меньше, чем для однослойных. Все эти величины получены расчетным путем и могут меняться в обе стороны в зависимости от количества и размеров сростков НТ, а также от дефектности УНТ. Для углеродных нановолокон УНВ удельная поверхность близка к таковой для многослойных УНТ и также сильно зависит от дефектности (характера и степени активирования).

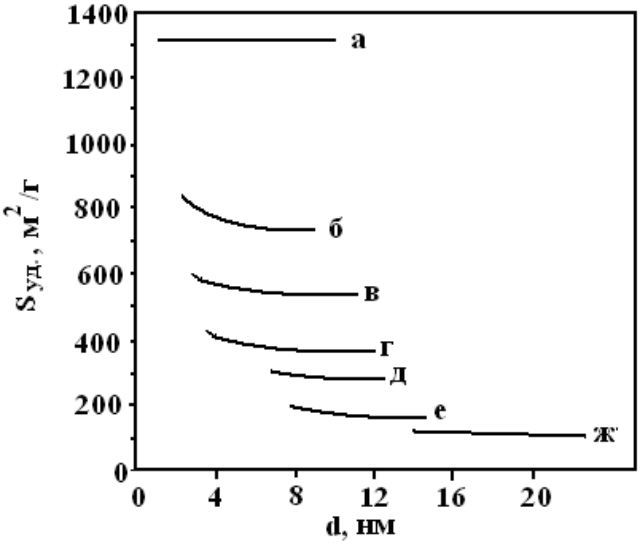


Рис. 9.97. Зависимость рассчитанной удельной поверхности углеродных нанотрубок от числа слоев и диаметра:
а – 1; б – 2; в – 3; г – 4; д– 5; е – 10; ж – 20 [13]

С ростом числа слоев доля поверхностных атомов углерода в нанотрубках заметно уменьшается: для ДУНТ она равна 66.7 % , для десятислойных УНТ – всего 18.2 % (рис. 9.98).

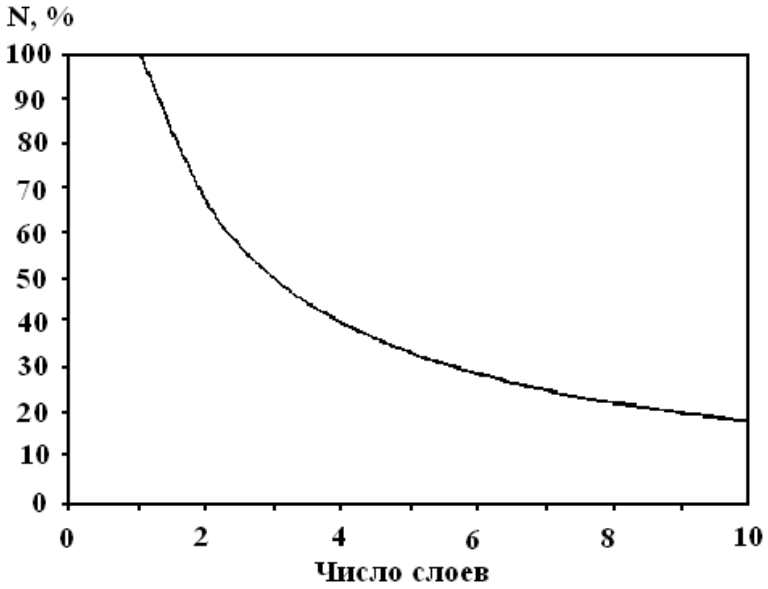


Рис. 9.98. Доля поверхностных атомов углерода в зависимости от числа слоев углеродных нанотрубок [13]

Синтезированные обычными методами УНТ являются закрытыми и, по меньшей мере, на одном конце содержат «шапочку». «Шапочки» могут иметь сферическую, коническую или более сложную форму. Сферические «шапочки» представляют собой как бы разрезанные пополам молекулы фуллеренов с пятиугольными циклами, не соприкасающимися друг с другом (рис. 1.8, 4.8).

Строение многослойных углеродных нанотрубок более разнообразно: они могут быть составлены из коаксиальных цилиндров (рис. 9.99, 9.100), («русская матрешка»), иметь вид рулонов или «папье–маше».

Рис. 9.99. Модель строения многослойных углеродных нанотрубок

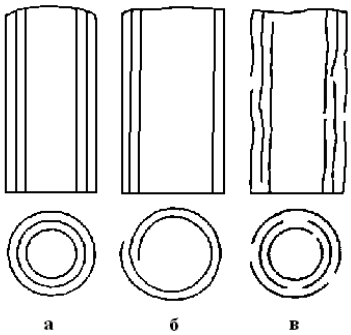


Рис. 9.100. Схема строения основных типов многослойных углеродных нанотрубок:
а – «русская матрешка»; б – рулон; в – «папье–маше» [138]

Отдельные трубки, составляющие одну МУНТ, обычно отличаются по хиральности, иначе было бы трудно выдержать одинаковой величину межслоевого расстояния. Как правило, МУНТ также являются закрытыми и на конце имеют «шапочки». Форма «шапочек» у них более сложная, чем у ОУНТ (рис. 9.101).

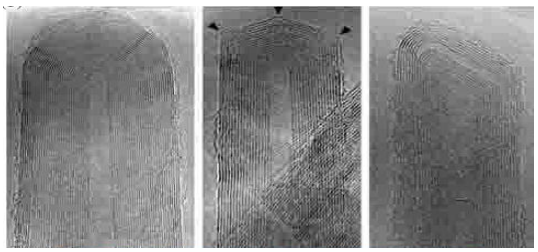


Рис. 9.101. Многослойные углеродные нанотрубки

В любом случае межслоевое расстояние в МУНТ близко к расстоянию между слоями графита (0.34 нм), а у дефектных МУНТ может достигать 0.4–0.5 нм. В этом отношении МУНТ напоминают фуллерены с луковичной структурой. МУНТ, содержащие вставленные одна в другую трубки с разным характером проводимости, стабильны. Энергия связи между слоями невелика, так как обусловлена слабым вандервальсовым взаимодействием, что открывает еще одну возможность создания нанометровых электронных устройств. **Внутренние трубки могут перемещаться внутри внешних как вдоль направления трубок, так и вокруг оси трубки,** что позволяет **использовать их в наномеханических механизмах**.

Углеродные нанотрубы могут существовать в спиральном и тороидальном видах (рис. 9.102) [48, 156–159].

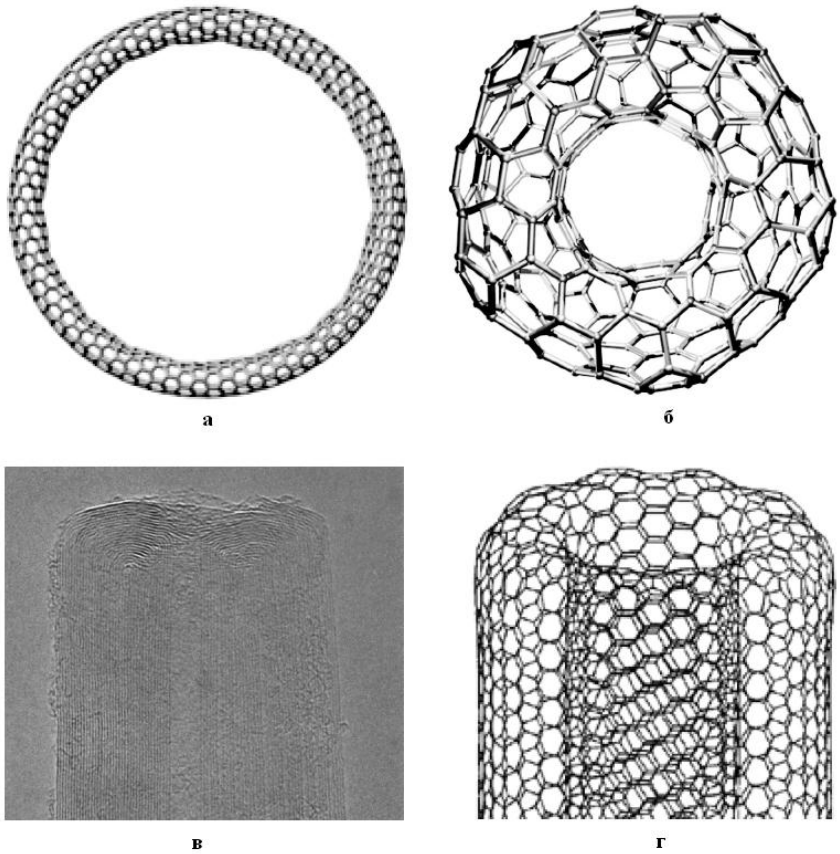


Рис. 9.102. Тороидальные трубки. Тор, полученный изгибом углеродной нанотрубы (8, 0) (а); тор, содержащий пятичленные и шестичленные углеродные кольца (б); тороидальная шапка на нанотрубе, содержащая пентагоны и гексагоны, (в); молекулярная модель этой шапки (г) [48]

Электронные свойства этих тороидальных структур подобны свойствам однослойных углеродных нанотруб – они могут быть полупроводниками и металлами [73].

Нанорожки представляют собой конические или цилиндроконические отдельные или сросшиеся частицы (рис. 9.103–9.108). В 1994 г. сначала расчетным путем было предсказано существование углеродных **наноконусов (нановоронок)**, а пятью годами позже были получены **нанорожки**. Кончик типичных нанорожек показан на рис. 9.103. Средний угол конусности нанорожек близок к 20°.

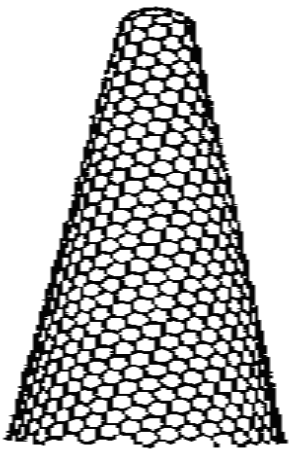


Рис. 9.103. Нанорожек

Наглядные примеры образования наноконусов путем свертывания графеновых листов приведены на рис. 9.84.

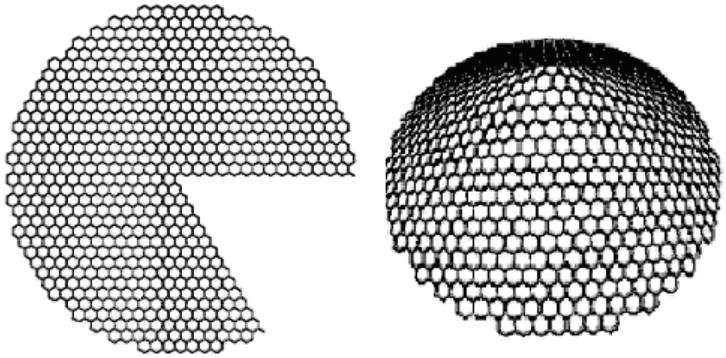


Рис. 9.104. Графеновая плоскость и наноконус, образованный при ее свертывании, угол конусности 60°

Углеродные нанорожки, в отличие от ОУНТ, получаются лазерным методом **без катализаторов** с выходом более 90% и не нуждаются в очистке [13].

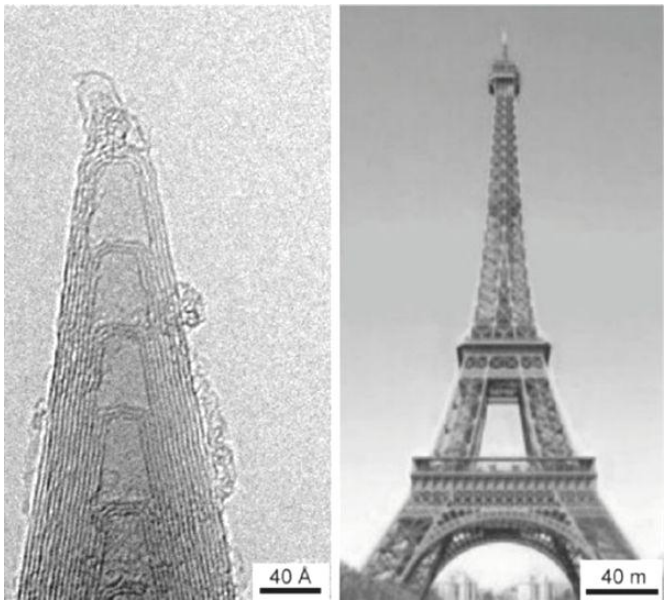


Рис. 9.105. Подобие структурных организаций многостенной углероднойнанотрубки–нанорожка и Эйфелевой башни [55]

Углеродные нанотрубки содержат **дефекты** трех видов: **топологические**, связанные с **регибридизацией** и связанные с **ненасыщенными связями**. Возникновение дефектов неизбежно при любых способах синтеза из-за высоких скоростей образования трубок. Концентрация дефектов составляет несколько атомных процентов.

Топологические дефекты возникают при появлении в стенках УНТ 5–членных циклов вместо 6–членных. Часто наблюдается появление спаренных 5– и 7– членных циклов, что ведет к изменению диаметра, искривлению и изгибу УНТ (рис. 9.106–9.108). Сдвоенные дефекты типа 5–7 и 7–5 являются дефектами Стоуна-Уэльса.

Нанотрубки содержат всевозможные дефекты, включая краевые дислокации, концентрация которых достигает несколько атомных процентов. Дефекты возникают при любых способах синтеза из-за высоких скоростей образования трубок. Многослойные нанотрубки представляют собой нечто промежуточное между моделью «русской матрешки» (коаксиальные бесшовные цилиндры) и моделью «свернутого ковра» или «рулона».

Действительно, если проводить аналогию с выращиванием монокристаллов, то наиболее совершенные, бездефектные монокристаллы могут быть получены лишь при очень малой скорости их роста, а образование УНТ при десублимации паров идет очень быстро.

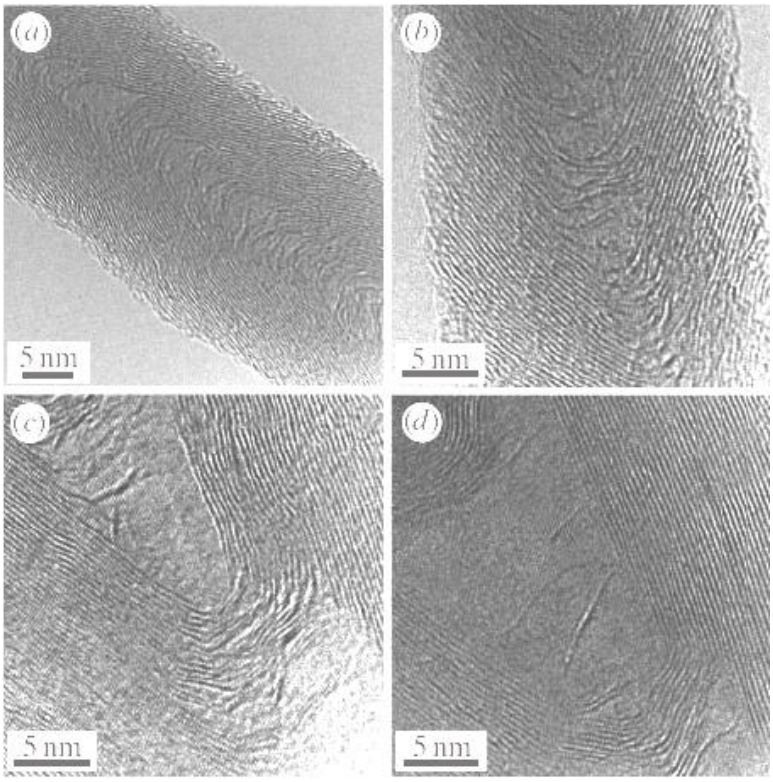


Рис. 9.106. Конические углеродные волокна с различной степенью кристалличности. Снимок выполнен на высокоразрешающем электронном микроскопе [25]

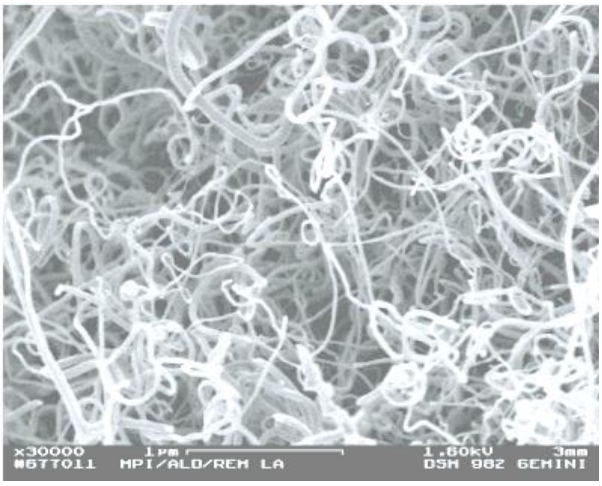


Рис. 9.107. Углеродные волокна, образованные вставленными друг в друга конусами. Конусы удерживаются вместе силами Ван-дер-Ваальса [25]

Образование многочисленных разновидностей нанотрубок (изогнутых, разветвленных, кольцеобразных, змеевидных, спиральных, трубок переменного диаметра, сочлененных с различными индексами) может происходить только при наличии топологических дефектов. Конические частицы также образуются вследствие внедрения топологических дефектов, в частности пятиугольников [48, 153, 154].

Дефекты других видов проявляются в виде вакансий, замещенных атомов углерода, дислокаций и др., они могут быть точечными и протяженными (рис. 9.108–9. 109)). Концентрация атомов углерода, замещенных атомами других элементов, обычно редко превышает доли процента. Концентрация вакансий, судя по данным ЭПР-спектроскопии, тоже чаще всего невелика и находится на уровне 10^{-4} % .

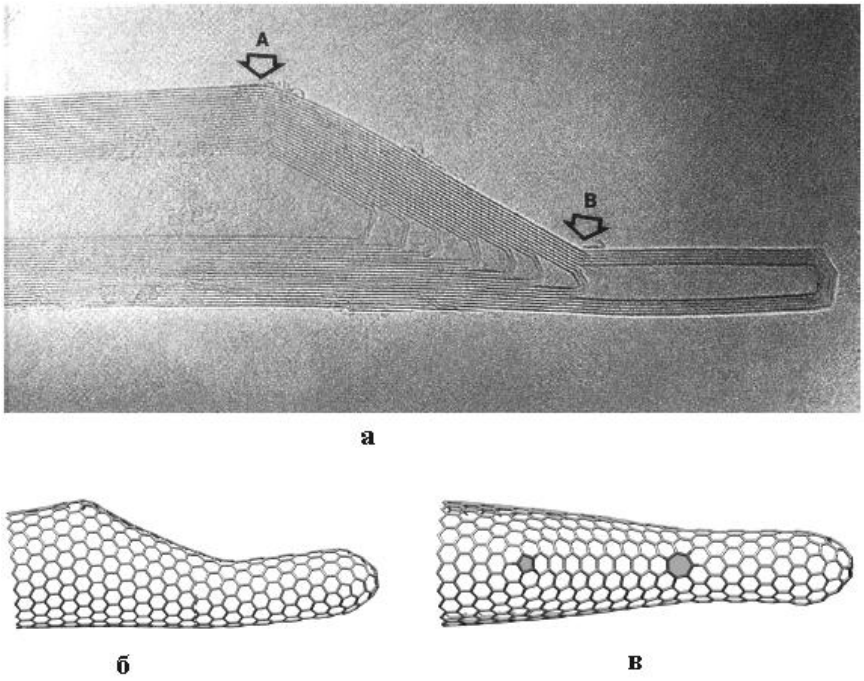


Рис. 9.108. Электронная микрофотография высокого разрешения конусного кончика МУНТ (а) (капсулированных нанотрубок). Отчетливо видны углеродные слои и их искажение, так в области А находится дефект в виде пятичленного цикла, а в области В – семичленного цикла; (б) и (в) –модельное изображение нанотрубок, содержащих указанные дефекты [48]

Дислокации возникают при образовании структур типа рулона или «папье-маше» и изменении числа слоев цилиндрических МУНТ. Дефектами являются и атомы углерода, к которым привиты функциональные группы. Дефекты возникают при облучении электронами.

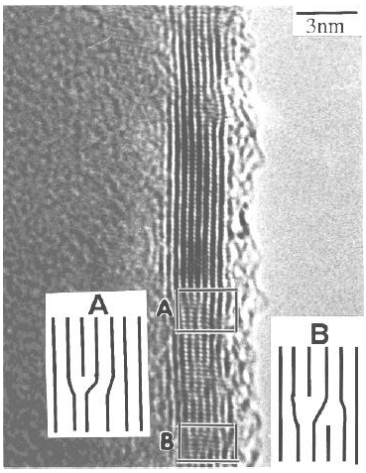


Рис. 9.109. Слоевые дефекты и дислокации, наблюдаемые на стенках нанотрубок и их схематическое представление [169]

Чем выше температура синтеза, тем, как правило, меньше дефектность УНТ. Топологические дефекты могут «залечиваться» при нагревании УНТ до 2500°С и выше в инертной среде, так называемый отжиг УНТ.

Однослойные и многослойные нанотрубки с небольшим числом слоев склонны к образованию **сростков,** образующихся как в процессе синтеза, так и при последующей обработке и хранении. Сростки могут содержать от нескольких единиц до нескольких сотен УНТ (рис. 9.110, 9.111). Отдельные УНТ в сростках довольно прочно удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами, образуя двумерную кристаллическую решетку. Эти межмолекулярные силы, обусловлены π-π взаимодействием некольцевых p–электронов.

Вероятно также электростатическое взаимодействие. Поскольку на примыкающих друг к другу УНТ могут быть тысячи центров такого взаимодействия, межмолекулярные силы между ними вносят также значительный вклад.

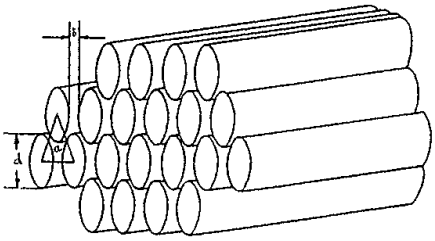


Рис. 9.110. Идеализированная схема сростков ОУНТ [13]

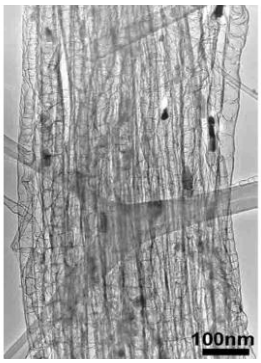


Рис. 9.111. Сростки УНТ в просвечивающем электронном микроскопе. Черные частицы – остатки катализатора-темплата [130]

Межмолекулярное взаимодействие является слабым: энергия связи не превышает 5–10 кДж/моль. В случае ОУНТ, у которых отношение длины к диаметру может достигать 10^4–10^5, энергия ван-дер-ваальсова связывания составляет 500–950 эВ на каждый микрон контакта трубка-трубка. Вместе с тем сопротивление скольжению трубок относительно друг друга вдоль оси сростка невелико.

Форма и симметрия углеродных наноструктур определяют их электронные свойства. Увеличение сложности наноструктуры приводит к расширению ее функциональных возможностей.

Электронное облучение отдельных однослойных трубок приводит к их срастанию (рис. 9.112), при этом образовывались «X», «Y» и «T» соединения [30, 31].

Ученым удалось установить, что сеть из разветвленных нанотрубок улучшает работу нервных импульсов между клетками, поэтому они могут быть использованы в качестве мозговых имплантантов, а также могут быть пригодны при создании искусственного интеллекта [72].

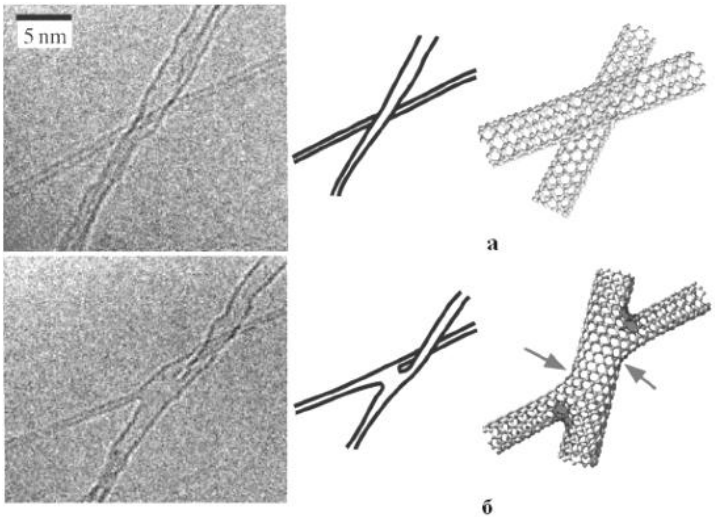


Рис. 9.112. Фотографии срастания однослойных углеродных нанотруб («X»–соединения), полученные методом электронной микроскопии высокого разрешения; показаны также рисунки и молекулярные модели [153]

Облучение сростков однослойных нанотрубок при высоких температурах приводит к слиянию нанотрубок, образованию труб большего диаметра (рис. 9.113).

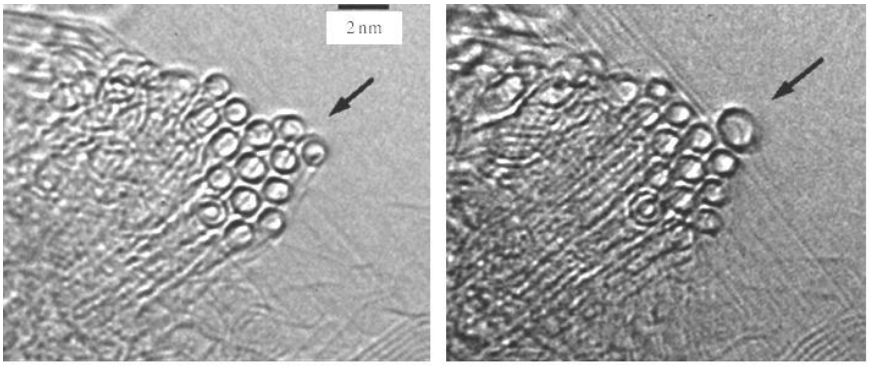


Рис. 9.113. Электронно-микроскопический снимок сростка ОУНТ, в верхней части показывающий соединение двух однослойных углеродных нанотруб (а) в одну нанотрубу (б) [48]

Простые углеродные нанотрубы могут быть строительными блоками для образования более высоких иерархических структур (рис. 9.114).

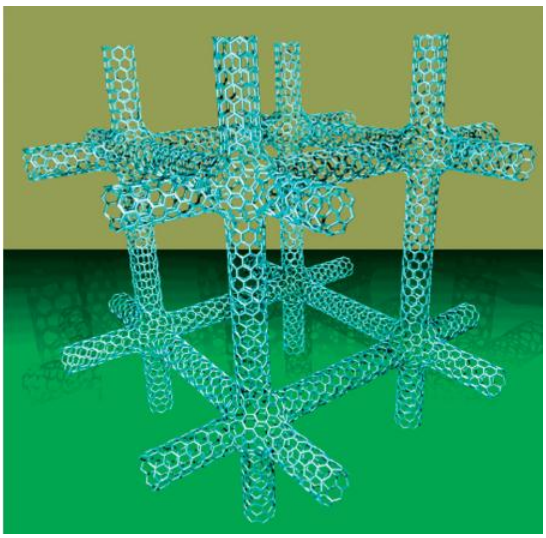


Рис. 9.114. Структура, построенная из однослойных нанотруб.
Для соединения нанотруб нужны пентагональные кольца [153]

В этих конструкциях должны присутствовать пяти– семичленные и другие углеродные кольца, чтобы сохранить sp^2–состояние углеродных атомов и устойчивость структур.

9.5.3. Морфологические формы УНТ

Многочисленны и весьма разнообразны морфологические формы УНВ [119–141, 148–190], что частично отражено в таблице 9.6. Это **первичные** или простейшие и наименьшие структуры, **вторичные** составлены из простейших и **третичные,** которые образуют промежуточные материалы или готовые изделия из первичных и вторичных структур.

Среди первичных нанотрубок могут быть не только полые образования. Графеновые слои в них могут быть расположены перпендикулярно оси волокна или под углом к ней – **«елочная структура», «рыбья кость»**; типичная **бамбукообразная** структура представляет собой полые трубки с периодическими внутренними перегородками, (рис. 9.115).

Одной из форм нитевидных углеродных наночастиц, полученных при испарении графита под высоком давлении газа, являются УНВ со сферическими фрагментами. Схематически эти многослойные УНВ показаны на рис. 9.115 *е.*

Таблица 9.6

Некоторые морфологические виды нитевидных углеродных наночастиц [13]

Порядок структуры	Вид частицы			
	ОУНТ	Однослойные конусы	МУНТ	УНТ
Первичный	Ахиральные: «кресло», «зигаг», полигонизированные, сплющенные	Нанорожки	«Русская матрёшка», «папье-маше», рулон	«Стопка монет», бамбукообразные, «рыбья кость», бусообразные, змеевидные,спиральные, «ламповые стекла», аморфные
Вторичный	Упорядоченные сростки, разветвленные, переплетенные, сочлененные, нанобумага	Сростки: типа «почки», «цветок хризантемы»	Упорядоченные сростки, разветвленные, сочлененные, древовидные, спрутообразные, гранулы, нанобумага, «трубка в трубке»	Ленты, двойные спирали, нанобумага, «рыбья чешуя»,«клубок червей», «вареные спагетти», гранулы
Третичный	Жгуты, кольца и нанобумага из упорядоченных сростков и других вторичных частиц, «баки-жемчуг»		Жгуты, кольца и нанобумага из упорядоченных сростков и других вторичных частиц.	нанобумага из вторичных частиц.

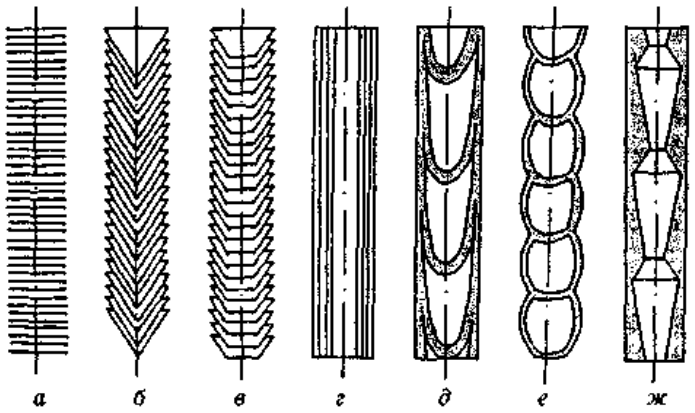


Рис. 9.115. Морфологические разновидности углеродных нанотрубок и нановолокон:
а – нановолокно «столбик монет»; *б* –нановолокно «елочной структуры» (стопка конусов, «рыбья кость»);
в – нанотубка «стопка чашек» («ламповые абажуры»); *г* – нанотрубка «русская матрешка»;
д – бамбукообразное нановолокно; *е* – нановолокно со сферическими секциями;
ж – нановолокно с полиэдрическими секциями [13]

Переходные структуры (рис. 9.115) – вставленные друг в друга усеченные конусы или несколько более сложные тела, так называемые «ламповые абажуры» булавообразные УНВ, аморфные УНВ. Своеобразную форму имеют нитевидные структуры **«скелетного»** типа, полученные при отжиге смеси графита и нитрида бора после шарового помола (рис. 9.117, 9.118).

Существуют сложные конфигурации МУНТ: призматические, спиральные, свиткообразные. По мере увеличения числа слоев все в большей степени проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы. В некоторых случаях внешняя оболочка приобретает форму многогранника. Иногда поверхностный слой представляет собой структуру с неупорядоченным расположением атомов углерода. В ряде случаев на идеальной гексагональной сетке внешнего слоя нанотрубки образуются дефекты в виде пятиугольников и семиугольников, приводящие к нарушению цилиндрической формы. Наличие пятиугольника вызывает выпуклый, а семиугольника – вогнутый изгиб цилиндрической нанотрубки (рис. 5.108). Подобные дефекты ведут к появлению изогнутых и спиралевидных нанотрубок.

Форма и структура нанотрубок существенно изменяются под действием внешних условий. Так, отжиг аморфных УНТ диаметром 10–60нм в инертной среде при 1700–2000°С приводит к их кристаллизации с образованием графеновых слоев. Процесс протекает вначале с образованием небольших графитовых кристаллитов, а затем кристаллиты реориентируются, укрупняются и образуют частично упорядоченную трехмерную структуру. Высокотемпературный отжиг почти всегда сопровождается совершенствованием структуры нанотрубок, отжигаются дефекты, изменяется (увеличивается) их диаметр (как и в случае воздействия потока электронов, (рис. 9.113), уменьшается активная поверхность. Увеличение диаметра ОУНТ при отжиге происходит при относительно низких температурах и может быть связано с обобщенным механизмом Стоуна–Уэльса [112]. На рис. 9.116 представлен график зависимости диаметра УНТ от температуры отжига.

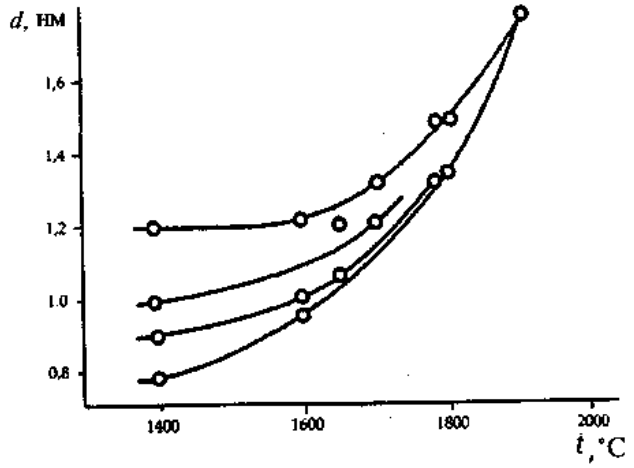


Рис. 9.116. Изменение диаметра нанотрубок при отжиге (5 ч, вакуум 10^{-4} Па) [13]

Структуры вложенных друг в друга конусов или вложенных усеченных конусов при отжиге преобразуются в МУНТ с цилиндрическими стенками (рис. 9.117). Стрелка показывает направление повышения температуры [13].

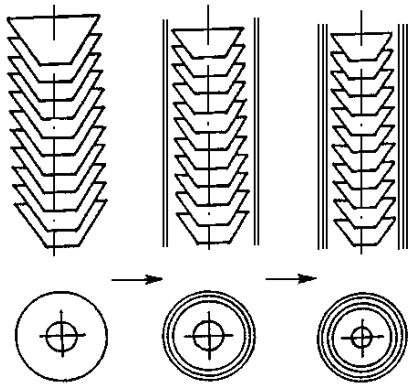


Рис. 9.117. Образование цилиндрических графеновых слоев при отжиге углеродных нановолокон со структурой «стопки ламповых абажуров» [13].

Спиральные УНТ представляют собой регулярные структуры с диаметром и шагом винта от 10 нм до 1 мкм. Они полигонизированы, закручены вправо и влево и состоят из коротких линейных сегментов.

МУНТ с коническим расположением графеновых слоев и полостью в центре («ламповые абажуры») отличаются от УНВ, построенных из конусов и не имеющих центральной полости («елочная структура», «рыбий скелет»). Строение МУНТ типа «ламповых абажуров» может быть охарактеризовано тремя параметрами: внешним радиусом, радиусом внутренней полости и углом между графеновыми слоями и осью трубки. На промежуточ-

ных стадиях высокотемпературного отжига таких МУНТ образуются структуры из вложенных друг в друга усеченных конусов, «стопка» которых находится внутри трубки.

Многочисленные **вторичные структуры** нанотрубок образованы из первичных УНТ и УНВ: сростки (рис. 9.118), ветвящиеся УНТ (рис. 9.119) жгуты, кольца из сростков, агломераты из отдельных УНТ или их сростков, Н–, Т–, У–образные, ленточные, спиральные, древовидные, спрутообразные, бусообразные и др. Образование углеродных микро– и наночастиц спиральной формы было замечено еще в 1950–х годах, их получали пиролизом CO, C_2H_2, CH_4, C_2H_4, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_6, C_4H_8. К материалам макро-масштабных размеров относятся волокна и нанобумага из УНТ [148–153].

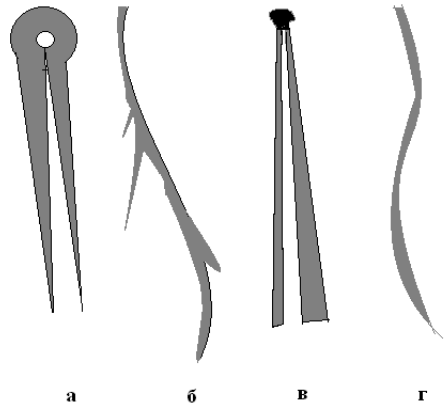


Рис. 9.118. Морфологические разновидности второго порядка:
а – булавообразные нановолокна с периодическим изменением толщины стенок;
б – разветвленные нановолокна; *в* – нанотрубки, покрытые слоем аморфного углерода;
г – нановолокна, покрытые графитовыми чешуйками [148]

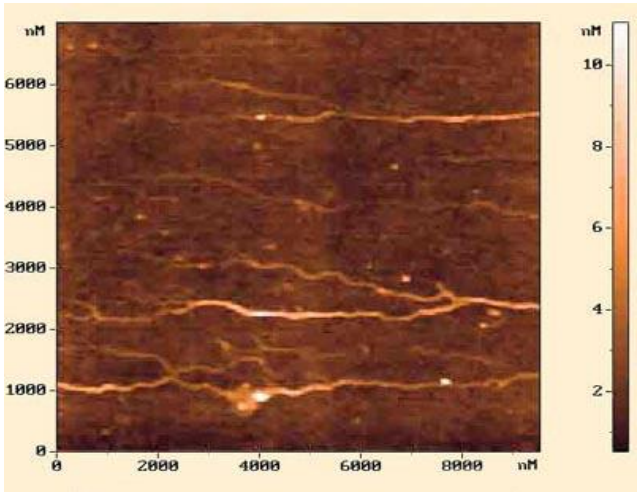


Рис. 9.119. Ветвящиеся УНТ

К вторичным структурам УНТ можно отнести ОУНТ и МУНТ, покрытые слоем аморфного углерода.

Кольца, торы, «бублики» могут быть как в виде отдельных образований, так и в виде сростков из ОУНТ диаметром около 270 нм и сростков из МУНТ диаметром около 500 нм (рис. 9.102) [156–161]. Кольца довольно устойчивы к действию химических агентов и механическим воздействиям [153].

«Баки-жемчуг» – материал, состоящий из ОУНТ и представляет собой гранулы диаметром 2–4 мм.

В 1998 г. была обнаружена новая разновидность трубчатого углерода – **наностручки** или **пиподы** [13, 135, 170, 171]. Молекулы фуллерена C_{60} способны адсорбироваться на внешней поверхности нанотрубки, мигрировать по поверхности и заполнять ее внутрен-

нюю полость, попадая туда через дефекты. Отжиг при 1200°C приводит к полному слиянию пиподов и образованию ДУНТ, межслоевое расстояние у которых находится в диапазоне 0.35–0.38 нм. Получены многочисленные пиподы с эндоэдральными фуллеренами (рис. 9.9, 9.120), содержащими внутри атомы металлов [74].

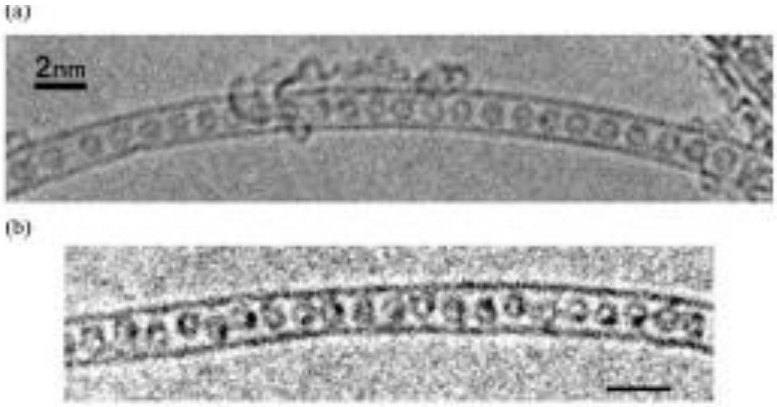


Рис. 9. 120. Нанопиподы. HRTEM изображение эндофуллеренов в однослойной нанотрубке $(Sm@C_{82})_n$@ОУНТ (a) и $(Gd@C_{82})_n$@ОУНТ (b). Метка – 2 нм [74]

Строение наностручков с фуллеренами C_{70} из-за вытянутой формы молекул отличается многообразием, так как они могут по-разному ориентироваться во внутренней полости УНТ.

Возможны также многослойные конические образования, **«нанопипетки», «нанококолокольчики»**, имеющие один открытый конец, а также такие третичные образования, как **«птичье гнездо», «открытая сетка», «чесаная пряжа»** и др. Нанорожки имеют коническую «шапочку» с углом раскрытия конуса ~ 19° и цилиндрическую часть диаметром 2–4 нм. Многослойные нанорожки имеют 3–6 графеновых слоев, длину 50–100 нм, диаметр в основании 2–10 нм и угол конусности около 20°. Непосредственно после синтеза цилиндрический конец нанорожек бывает закрыт, однако при окислении O_2 в мягких условиях нанорожки раскрываются.

При отжиге нанорожек происходит образование сростков и петель между соседними кромками. Вторичная структура нанорожек представляет собой сростки, напоминающие **цветок хризантемы** (рис. 9.121). Межслоевое расстояние в сростках нанорожек гораздо больше, чем у графита и сростков ОУНТ.

Структурой **третьего порядка** можно считать гранулы, состоящие из частиц со средним диаметром около 80 нм, которые содержат «цветки хризантемы» и аморфный углерод.

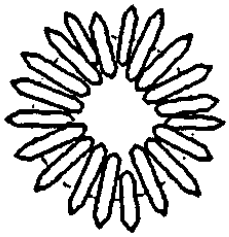


Рис. 9.121. Сросток нанорожек типа «цветка хризантемы» [13]

Еще одна вторичная форма нанорожек – почкообразные агрегаты. Если «цветки хризантемы» образуются при атмосферном давлении, то **«почки»** – в потоке гелия или аргона при различных давлениях. Средний размер пор в «почках» близок к 1.0 нм.

Разветвление МУНТ может происходить с образованием не только двумерных, но и трехмерных структур. Древовидные частицы со «стволом» диаметром 30–40 нм и более тонкими «ветвями» получены пиролизом CH_4 в смеси с H_2 на катализаторе Co–Mo при 1000°C. Предполагается, что такие частицы лучше подходят для создания композитов, чем обычные МУНТ. Строение сростков МУНТ, полученных пиролизом CH_4 с примесью (5%) H_2 на Mn–Mo–катализаторе, назвали **«кедровый лес»** (рис. 9.122) [13, 39].

Рис. 9.122. Структура типа «кедровый лес» [13]

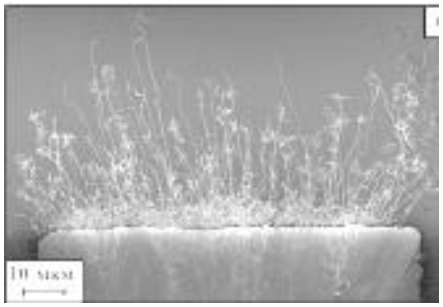


Рис. 9.123. Микрофотография (ПЭМ) ОУНТ, полученных из газовой фазы с разложением паров ферроцена [39]

При замещении части атомов углерода атомами азота получены структуры типа **«кактус»** с **«колючками»** на внешней поверхности.

Морфология МУНТ заметно изменяется при некоторых видах механического воздействия. Так, длительный помол в шаровых мельницах вызывает укорочение, искривление и раскрытие трубок (удаление «шапочек»), что приводит к увеличению удельной поверхности и сорбционной емкости газов. Внешние слои МУНТ могут отслаиваться, а размер агрегатов уменьшаться.

9.5.4. Физические свойства углеродных нанотрубок

Физические свойства углеродных нанотрубок являются уникальными среди других материалов, что объясняется необычно высокой прочностью sp^2-связей между атомами углерода, рекордно большой плотностью упаковки атомов в плоскости графенов и отсутствием дефектов структуры.

Физические свойства углеродных нанотрубок определяются как их строением, так и структурой сростков, которые они образуют в нанотрубчатом состоянии [136, 137, 163, 173, 176, 188–199].

Параметр гексагональной элементарной ячейки сростков однослойных нанотрубок равен $a_o = d + \delta$, где d – диаметр отдельной нанотрубки, δ – минимальное межтрубное расстояние. Величина $\delta \sim 0.31$ нм у трубок малого диаметра, что заметно ниже межслоевого расстояния в кристаллах графита (0.3335 нм). Из–за искривленного характера поверхности нанотрубок δ приближается к расстоянию в графите по мере увеличения диаметра УНТ. Для сростков УНТ(10,10) a = 1.678 нм, а плотность 1.33 г/см^3; у сростков (17.0) a = 1.652 нм, плотность 1.34 г/см^3; а у сростков (12,6) – 1.652 нм и 1.40 г/см^3. Следует отметить, что в сростках форма трубок может отличаться от цилиндрической.

9.5.4.1. Механические свойства

Эксперименты показывают, что УНТ представляют собой материал с рекордно высокими значениями модуля Юнга (порядка терапаскаля), что обусловлено совершенством их структуры и особенностями химической связи между атомами углерода [153, 173–176].

Механическое поведение УНТ практически не зависит от их хиральности [175], в то время как электронные характеристики УНТ, такие как ширина запрещенной зоны, концентрация носителей и др. существенно зависят от хиральности нанотрубок. Наиболее важные типы деформации однослойных нанотрубок показаны на рис. 9.124.

Основным параметром нанотрубок, характеризующим их прочность на растяжение (рис. 9.124 а), является модуль упругости или продольный модуль Юнга. **Растяжение** цилиндрической оболочки обычно сопровождается сокращением ее поперечного размера (рис. 9.124 б). Атомная природа упругого растяжения и сжатия УНТ обусловлена характером зависимости потенциала взаимодействия атомов углерода от межъядерного расстояния.

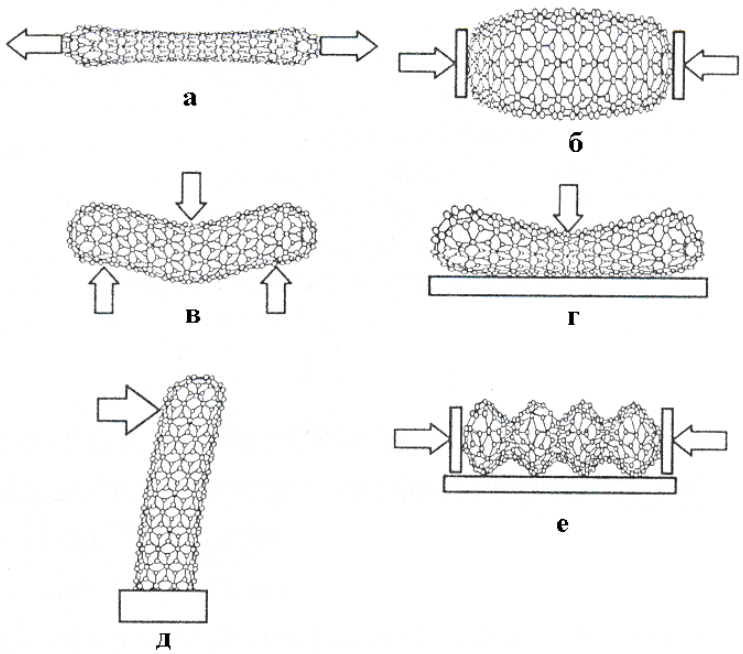


Рис. 9.124. Основные типы деформации нанотрубки:
осевое растяжение (а); осевое сжатие (б); симметричный изгиб (в); радиальное сжатие (г); упругое отклонение (д); эйлерова деформация (е) [173]

Модуль Юнга ОУНТ зависит от их диаметра, дефектности и достигает 1,25 ТПа, а для некоторых нанотрубок даже 3.5 ТПа. Для трубок (10,10) измеренная и рассчитанная величина близка к 1.24 ТПа, для трубок (10,0) она равна 1.22 ТПа. У сростков ОУНТ модуль Юнга может быть значительно ниже. Так, например, при диаметре сростков от 15 до 20 нм он равен всего 100 ГПа. Расчеты для МУНТ показали, что модуль Юнга достигает значения 1.8 ТПа, измеренная величина составляет около 1.3 ТПа, даже 3.5 ТПа для многослойных трубок диаметром 10–100 нм. У обычных углеродных волокон эта величина близка к 800 ГПа [36].

Сростки ОУНТ имеют **предел прочности при растяжении** 15–52 ГПа, что соответствует деформации при растяжении до 5.3%, МУНТ – от 11 до 63 ГПа (12%). Растяжение может сопровождаться образованием дефектов Стоуна-Уэльса (при деформации на 4% энергетический барьер для образования таких дефектов снижается от 10.4 до 7.6 эВ, а при деформации на 11% – до 4.1 эВ).

Слабое взаимодействие между трубками в сростках определяет низкое значение **модуля сдвига**, который близок к характерному значению для графита. Облучение электронами, вызывающее образование поперечных связей между отдельными УНТ в сростках, резко повышает модуль сдвига и некоторые другие механические характеристики, а модуль изгиба сростков увеличивается в 30 раз.

Изгибная жесткость и прочность многослойных нанотрубок составляет 14.2 ± 0.8 ГПа, что примерно в 15 раз превышает соответствующую величину (~ 1 ГПа) для графитовых нитей. Введение молекул фуллеренов в структуру УНТ вызывает повышение среднего значения модуля упругости по отношению к изгибу почти в 3 раза [173]. Следует отметить, что модуль упругости заполненных углеродных жгутов с ростом их диаметра уменьшается, очевидно, из-за эффекта скольжения нанотрубок, составляющих жгут, друг относительно друга.

Жесткость нанотрубок по отношению к радиальной нагрузке (или поперечная упругость) значительно ниже, чем для продольного растяжения или сжатия. При этом искажение идеальной цилиндрической структуры (рис. 9.125) может быть обусловлено не только внешней механической нагрузкой, но также их ван-дер-ваальсовым взаимодействием с подложкой или с соседними УНТ. Величина такого искажения растет с ростом

диаметра нанотрубки и ее внутренней полости. При определении некоторых физических свойств необходимо принимать то или иное значение толщины стенок ОНТ, что представляет немалые трудности.

Наиболее вероятное значение толщины нанотрубки близко к 0.06 нм (составляет 0.0617 нм, или 43,8% теоретического диаметра атома С). Если это так, то значение модуля Юнга, вычисленное в предположении, что толщина трубки составляет 0.34 нм (ван-дер-ваальсово расстояние), должно быть значительно больше.

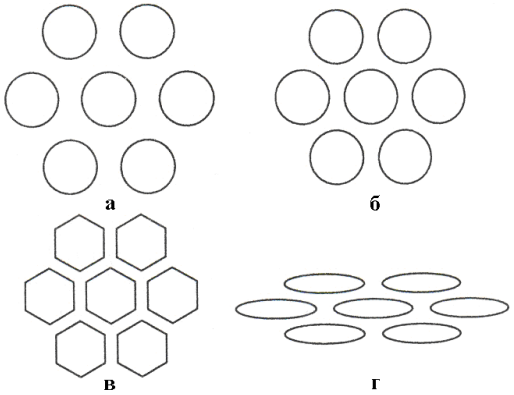


Рис. 9.125. Возможные виды поперечного сечения пучков ОУНТ при сжатии:
исходная конфигурация, расстояния между ОУНТ 0.34 нм (а); однородное сжатие пучка, расстояние между ОУНТ 0.32 нм (б); конфигурация с образованием граней (в), конфигурация с эллиптической деформацией (г) [173]

Установлено **обратимое радиальное сжатие** жгутов, состоящих из большого числа однослойных нанотрубок, поэтому их можно использовать в качестве накопителей механической энергии. Максимальная величина накопленной энергии может составить до 0.18 эВ на атом углерода.

Упругость УНТ по отношению **к крутящему усилию** или модуль торсионного сдвига составляет ~ 0.4 ТПа. После снятия приложенного напряжения пластинка УНТ возвращается в исходное состояние.

При осевом сжатии одиночной нанотрубки происходит ее выпучивание (рис. 9.124 б), а при сжатии массива УНТ наблюдается так называемая осевая эйлеровская деформация, трубки складываются в «гармошку», занимая до 15% исходного объема (рис. 9.126). При снятии нагрузки нанотрубки быстро выпрямляются и возвращаются к своей начальной длине. Обратимость процесса наблюдается до 1000 циклов, а толщина пленки после этого уменьшилась от 860 до 720 мкм. Скорость возвратного движения головок УНТ при снятии нагрузки составляет около 2000 мкм·с$^{-1}$. Это существенно выше, чем у полимерных пенистых структур.

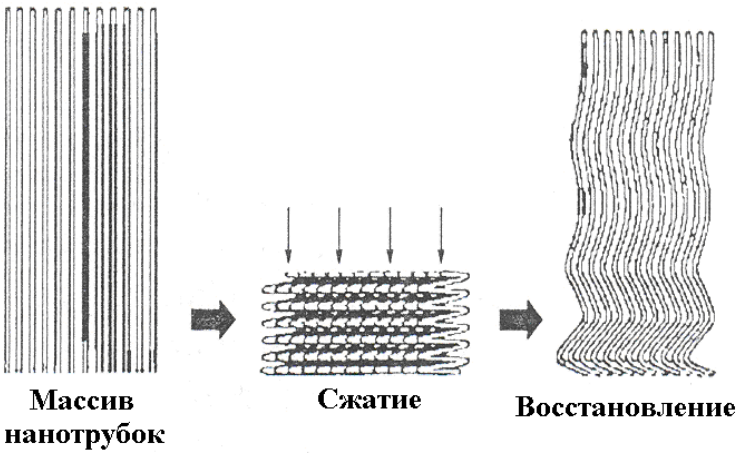


Рис. 9.126. Иллюстрация характера вертикального сжатия массива УНТ. После снятия нагрузки происходит практически полное восстановление высоты УНТ [173]

Это уникальное свойство обратимой сжимаемости УНТ имеет чрезвычайно важное значение, так УНТ могут быть использованы в качестве накопителей энергии.

Объемная сжимаемость ОУНТ довольно велика и составляет 0.024 $ГПа^{-1}$. При сжатии ОУНТ в сростках они полигонизируются или сплющиваются, но при снятии нагрузки восстанавливают свою форму.

Наряду с модулем Юнга на растяжение, важной характеристикой нанотрубок является предельная **прочность на разрыв**, величина этого параметра определяет предельное относительное растяжение образца. Прочность на разрыв не зависит от числа нанотрубок, используемых при измерении. Для жгута УНТ максимальное значение упругой деформации составляет 5.8 ± 0.9%, а значение прочности на разрыв равно 45 ± 7ГПа, что примерно в 20 раз больше, чем у стали.

Изгибная жесткость и прочность многослойныхнанотрубок оказалась равна 14.2 ± 0.8 ГПа, в 15 раз больше, чем у графитовых нитей, что связано с их высокой гибкостью. Экспериментально показано, что МУНТ диаметром 20 нм могут упруго изгибаться с радиусом изгиба до 80 нм.

Сравнение некоторых характеристик НТ со свойствами других материалов приведено в табл. 5.8. [13].

Таблица 5.8

Механические свойства материалов

Характеристика	Графит	Углеродные волокна	МУНТ	ОУНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3–7	300–600	300–1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200–800	500–1000	1000–5000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	2–4	200–300	150–750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100–400	250–500	500–2500	26
Предельное растяжение, %	10	1–3	20–40	20–40	26

Особые механические свойства нанотрубок можно объяснить, исследуя отдельные Y–образные трубки при действии механических нагрузок. Так соединение трех нанотруб осуществляется за счет введения топологических дефектов (пентагонов, гептагонов и/или октагонов) в совершенную гексагональную решетку структуры, при этом sp^2–координация каждого атома сохраняется (рис. 9.127).

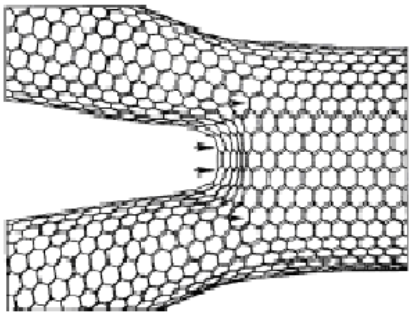


Рис. 9.127. Область раздвоения Y–соединения, расположение гептагонов показано стрелками [175]

Приложение нагрузки к концам ветвей Y–соединения приводит к их сближению до расстояния 0.34 нм. Слабого взаимодействия Ван-дер-Ваальса между сблизившимися ветвями достаточно для их удержания в параллельном состоянии и после снятия нагрузки (рис. 9.128). Снятие нагрузки до достижения порогового расстояния между ветвями приводит к возникновению колебаний ветвей (длиной ~ 10 нм) с частотой ~ 100ГГц, подобно колебаниям метронома.

В отличие от макросистем, для которых Y–образная конструкция распрямляется при снятии нагрузки, в наносистеме сила межмолекулярного притяжения между ветвями

Y-соединения может превалировать над возвращающей силой упругости, возникающей при деформации, что приводит к эффекту слипания ветвей.

Это новое состояние с параллельными ветвями, связанными слабым межмолекулярным взаимодействием, стабильно вплоть до температуры 2000К и даже более энергетически выгодно, чем состояние Y–соединения с разомкнутыми ветвями.

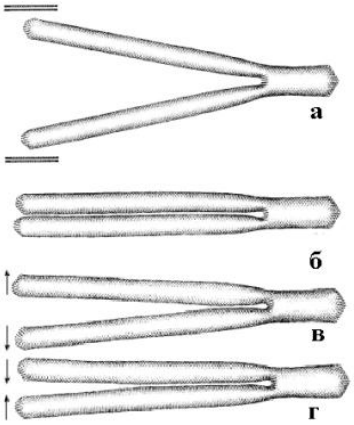


Рис. 9.128. Взаимное расположение Y–соединения до механического воздействия (а), после воздействия нагрузки (б), с раздвигающимися (в) и сдвигающимися нанотрубками (г) [176]

Особое значение имеет низкая плотность УНТ: 1.4 г/см^3 для ОУНТ, 1.8 г/см^3 для МУНТ и – 1.2 г/см^3 для однослойных нанорожек. По удельной прочности (отнесенной к плотности) нанотрубки заметно превосходят все известные материалы. Применение нанокомпозитов с УНТ позволит, как ожидается, снизить массу космических кораблей вдвое при сохранении их прочности.

Материалы из полимеризованных ОСНТ (из-за наличия sp^3 ковалентных связей) проявляют высокую твердость (62–85 ГПа), сравнимую с твердостью кубического нитрида бора.

Недавно в Техническом университете Дрездена сделано открытие – установлено, что образцы дамасской стали, взятые из музейного экземпляра изготовленной в XVI веке сабли, содержат многослойные углеродные нанотрубки диаметром до 5 нм с расстоянием между слоями близким 0.34нм. Внутренняя полость большинства нанотрубок заполнена цементитом (карбидом железа Fe_3C), который обладает повышенной твердостью и хрупкостью. Можно предположить, что природа упрочнения дамасской стали связана с образованием определенной модификации карбида железа на поверхности раздела между углеродными наноструктурами и зернами металла, образовавшимися в результате термообработки при изготовлении образцов.

9.5.4.2. Электрические свойства

Отличия в структуре различных УНТ и особенности химической связи объясняют различие проводимости как отдельных нанотрубок, так и наноматериалов на их основе. Углеродные нанотрубки – сопряженные ароматические системы, в которых три из четырех валентных электронов атомов углерода образуют *sp*^{2}–гибридные орбитали и локализованные σ– связи С–С, а четвертый электрон участвует в образовании делокализованной π-системы. π–электроны слабее связаны с атомами углерода, поэтому именно они участвуют в переносе заряда в системе и обусловливают высокую электронную проводимость поверхности нанотрубок [13, 178, 195, 198, 212].

Отдельные графеновые плоскости являются **полупроводниками** с нулевой шириной запрещенной зоны; энергетические уровни π-электронов пересекают уровень Ферми на концах зоны Бриллюэна, создавая поверхность Ферми из шести точек (рис. 9.108). При комнатной температуре графены имеют электронный характер проводимости, поскольку π-электроны могут легко переходить из валентной зоны в зону проводимости. Однако они ве-

дут себя как **полупроводники из-за низкой электронной плотности на уровне Ферми** (она на три порядка ниже, чем у металлов). Сворачивание графенов в бесшовные цилиндры создает периодические граничные условия вдоль окружности, позволяя иметь ограниченное число волновых векторов в радиальном направлении (перпендикулярно оси УНТ).

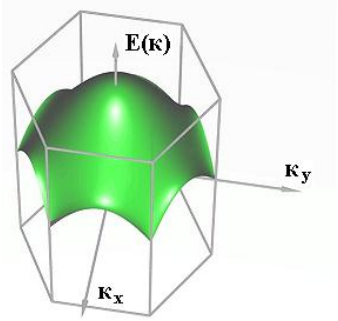


Рис. 9.129. Обратная решётка графитовой плоскости, первая зона Бриллюэна

Сворачивание двумерных графенов в квазиодномерные ОУНТ вызывает образование **особенностей (сингулярностей) Ван Хова** – энергетических уровней со значительно повышенной плотностью состояний. Особенности электронного строения ОУНТ определяются тем, что электроны могут перемещаться только вдоль оси трубки, поэтому их волновые векторы также ориентированы вдоль этой оси.

Связь электронных характеристик нанотрубок с их геометрической структурой можно предсказать на основе квантово-механических расчетов [195]. Угол ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки определяет, какой проводимостью она будет обладать: металлической или полупроводниковой. В последнем случае ширина запрещенной зоны задается геометрическими параметрами – хиральностью (углом скручивания, рис. 9.92–9.94) и диаметром нанотрубки.

У «металлических» УНТ разность индексов кратна трем: (n–m*)* = 3q, где q – нуль или целое число. Все УНТ с конфигурацией кресла (q= 0; n = m) (рис. 9.92) имеют **металлический характер** проводимости. У обычных металлов зависимость плотности состояний плавная, а для металлических УНТ свойственно наличие ряда сингулярностей, каждый пик отвечает определенному квантовому состоянию (рис. 9.130). Ширина запрещенной зоны обратно пропорциональна диаметру УНТ *d* и приближается по мере увеличения *d*к нулю (нулевое значение свойственно графиту): E_g= 0.9/d (нм) эВ. Принято считать, что значения E_g находятся в пределах 0.4–1.0 эВ.

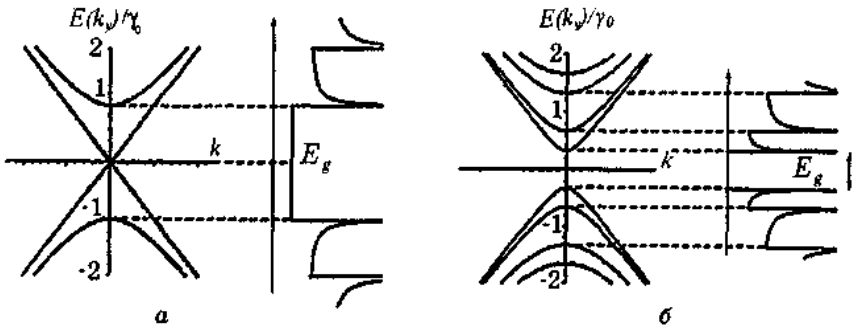


Рис. 9.130. Сечение распределения энергии и соответствующей плотности состояний для металлических (а) и полупроводниковых *(б)* углеродных нанотрубок. E_g – уровень Ферми [13]

Вследствие малых размеров углеродных нанотрубок только в 1996 году удалось непосредственно измерить их удельное электрическое сопротивление четырехконтактным способом. Результаты прямого измерения показали, что удельное сопротивление нанотрубок ρ может изменяться в значительных пределах – от $5.1 \cdot 10^{-6}$ до 0.8 Ом/см. Минимальное значение ρ на порядок ниже, чем у графита.

Сочленение двух ОУНТ с разным характером проводимости или трех таких чередующихся ОУНТ открывает возможность создания простейших электронных приборов – **диодов и транзисторов** [195]. На рис. 7.5 представлен элемент электронного устройства из нанотрубок.

Еще одна особенность УНТ – сохранение одинакового характера химических связей у металлических и полупроводниковых ОУНТ.

В 1998 г. при измерении электропроводности МУНТ было установлено, что проводимость квантована и носит баллистический характер (электроны движутся от одного конца к другому, не встречая препятствий, как артиллерийский снаряд при стрельбе). При низких температурах на металлических УНТ наблюдается ступенчатое увеличение тока (квантование проводимости) при росте приложенного напряжения. Квант проводимости определяется уравнением: $\sigma = 2e^2/h = (12.9\ \text{кОм})^{-1}$, где e – заряд электрона, h – постоянная Планка. Электрическое сопротивление ОНТ не зависит от ее длины и равно 6.5 кОм. При комнатной температуре баллистический транспорт электронов в ОУНТ наблюдался на расстояниях, превышающих 1 мкм [195].

Электрические свойства **полупроводниковых** ОУНТ, в отличие от металлических, сильно меняются за счет переноса заряда при взаимодействии с адсорбированными молекулами. Акцепторы (например, NO_2, O_2) и доноры электронов (NHз, R–NH_2) повышают или понижают плотность дырок и, таким образом, влияют на транспортные свойства. Это свойство используется для создания газовых сенсоров. Адсорбция на трубках с металлической проводимостью не влияет на их электропроводность.

Плотность тока у ОУНТ теоретически может достигать 10^9 (по некоторым данным – даже 10^{13}) А/см^2, что на много порядков выше, чем у известных проводников и сверхпроводников. Бездефектные МУНТ, как показано экспериментально, допускают плотность тока до 10^7 А/см^2, а при использовании контактов из Au и Ga – до $2\cdot10^8$ А/см^2. Электропроводность МУНТ, даже если они имеют малодефектную структуру, определяется в основном свойствами их внешнего слоя.

Медный проводник диаметром около 3 мм проводит 2 млн. электронов в секунду, в то время как УНТ диаметром ~ 3 нм – на 6 порядков больше.

Подвижность носителей у ОУНТ полупроводникового типа может достигать 10000 и даже 20000 см^2/(В·с), что заметно выше, чем у кремния. В транзисторах с УНТ, имеющих длину канала более 300 мкм, подвижность носителей при комнатной температуре в условиях полевого эффекта достигает 79000см^2/(В·с).

Трубчатая форма УНТ обеспечивает также баллистический характер проводимости фононов.

Проведены теоретические исследования возможности протонной проводимости УНТ [181]. Вероятно **два механизма миграции** протона H^+ вдоль поверхности ОУНТ между стационарными состояниями адсорбированной частицы. **«Прыжковый» механизм** отличается движением H^+ от одного атома углерода по поверхности до другого над двумя следующими друг за другом гексагонами. **«Эстафетный» механизм** отличается перемещением протона H^+ от одного атома углерода до другого вдоль соединяющей их связи. В трубках типа «зигзаг» реализуются оба механизма миграции протона, а в трубках типа «кресло» более вероятным является «прыжковый» механизм переноса протона. Наличие протонной проводимости делает УНТ перспективным материалом для использования в качестве электродов топливных элементов с протонной проводимостью.

Электромеханические свойства УНТ. При повышении давления и температуры происходит полимеризация нанотрубок и изменяются их проводящие свойства. По-видимому, как и у фуллеренов, полимеризация осуществляется путем «2+2» циклоприсоединениями, так как эти наиболее энергетически эффективные переходы дают более устойчивые структуры полимеров фуллеренов и нанотрубок [176].

Каждая одностенная труба (рис. 9.131) соединяется «алмазными лестницами» с шестью соседями и образуется структура с симметрией C_{6V} с параметрами: a = 0.9918 нм,

c = 0.2593 нм и двумя неэквивалентными атомами углерода. Длины связей между атомами соседних труб составляют 0.152 нм. Плотность полимеризованного кристалла в 2.22 раза больше плотности молекулярного кристалла из тех же однослойных нанотруб ρ_o=1.79г/см^3. Процесс полимеризации (6,6) нанотруб, при котором половина атомов оказывается в sp^3–гибридизованном состоянии, приводит к переходу углеродного ОСНТ материала из металлического состояния в полупроводниковое.

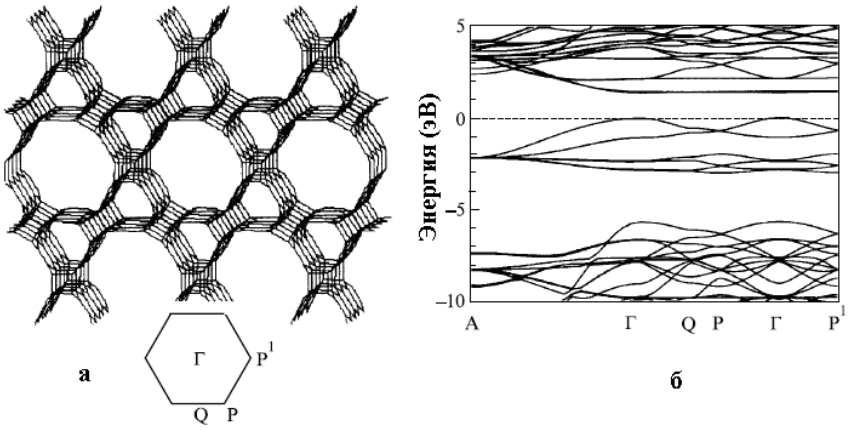


Рис. 9.131. Схема кристалла из (6,6) углеродных нанотруб, соединенных четырехчленными «2+2» циклами (а) и его зонная структура (б) [176]

При полимеризации (12,0) нанотруб типа «зигзаг» в плотноупакованной молекулярной ОСНТ структуре с плотностью ρ_o = 1.67г/см^3, 12 атомов из 48 в элементарной ячейке оказываются в sp^3–гибридизованном состоянии.

Такие гексагональные кристаллы симметрии D_{6h} с параметрами a = 1.153 нм и c = 0.43 нм имеют плотность 1.94г/см^3, что в 1.16 раза больше плотности молекулярного кристалла. Как показывают расчеты, при переходе из молекулярной в полимеризованную фазу энергетический спектр электронной подсистемы кристаллов ОСНТ изменяется и металлическая проводимость должна смениться на полупроводниковую.

Зависимость проводимости ОУНТ от величины приложенного механического усилия подтверждена экспериментально [176].

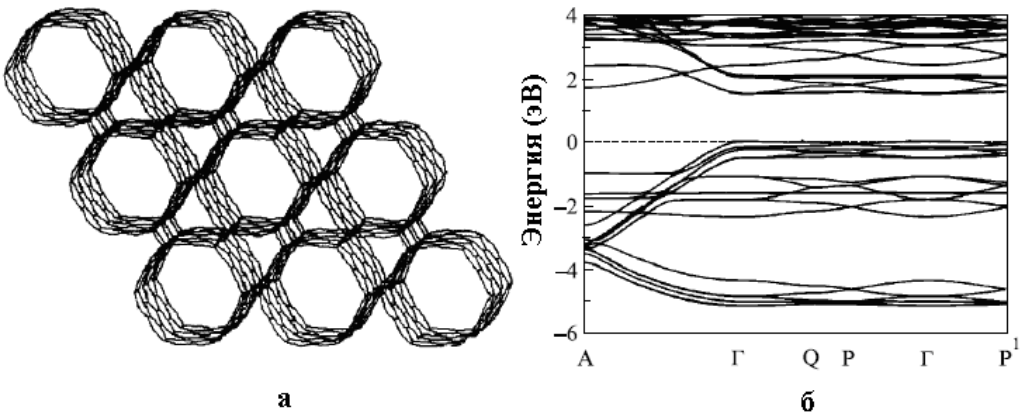


Рис. 9.132.Схема кристалла из (12.0) углеродных нанотруб типа «зигзаг», соединенных «2+2» циклами (а) и его зонная структура (б). Щель в точке Г равна 1.6эВ [176]

Таким образом, механическое воздействие на нанотрубки вызывает изменения в электронной структуре. Это свойство может быть положено в основу работы сверхминиатюрных приборов, осуществляющих преобразование механического воздействия в электрический сигнал и обратно – преобразование электрического сигнала в механическое движение. Такие приборы называют наноэлектромеханическими системами (НЭМС) и они составляют предмет интенсивных исследований и разработок.

Механические свойства УНТ могут меняться не только в результате прохождения электрического тока, но также под действием внешнего облучения. Облучение жгута УНТ ультрафиолетовым излучением или слабым электронным пучком вызывает образование химических связей между отдельными нанотрубками в жгуте, а это повышает его жесткость и увеличивают проводимость.

9.5.4.3. Эмиссионные свойства

Извлечение электронов из твердого тела определяется работой выхода электронов и может быть реализовано термоэмиссией или приложением разности потенциалов – автоэлектронной эмиссией. Электронная эмиссия наблюдается преимущественно у вершин нанотрубок при разности напряженности электрического поля $5 \cdot 10^8$ В/см (этой напряженности достаточно для вытягивания электронов при работе выхода $\varphi = 5$ эВ) [137, 153]. Автоэлектронная эмиссия обеспечивается за счет конфигурации поверхности, из которой извлекаются электроны, – «щетки» заостренных тонких нанотрубок, обеспечивают достаточно высокую напряженность электрического поля у вершин.

Эмиссионные свойства нанотрубок зависят от легирования, адсорбции газов из окружающей среды и других факторов, влияющих на работу выхода электронов. В настоящее время ведутся разработки по созданию электронных приборов с холодными катодами на основе нанотрубок. Это электронные дисплеи, источники рентгеновского излучения, люминесцентные источники света, отличающиеся от известных аналогов более низкими напряжениями питания, потреблением меньшей мощности, меньшей массой и габаритами.

Катоды на основе нанотрубок имеют высокую стабильность тока, высокую яркость источника, малый разброс электронов по энергиям, хорошую поверхностную однородность эмиссионных характеристик. С их помощью удастся создать плоские телевизионные экраны огромных размеров.

9.5.4.4. Магнитные свойства

Магнитные свойства углеродных нанотрубок и нанотрубчатых материалов отличаются от таковых для других аллотропных модификаций углерода.

Диамагнитная восприимчивость углерода – алмаза равна $-7.4 \cdot 10^{-6}$ см^3/г при 18°С [153, 177]. Диамагнитная восприимчивость графита в направлении перпендикулярном графитовым плоскостям $\chi_\perp$ составляет $-22 \cdot 10^{-6}$ см^3/г, а в направлении параллельном графитовым плоскостям $\chi_{||} = -0.56 \cdot 10^{-6}$ см^3/г [153]. Одиночные нанотрубки и их упорядоченные по длине сростки также проявляют анизотропию магнитных свойств. У многослойных нанотрубок анизотропия диамагнетизма выражена слабее. Необработанный материал, содержащий нанотрубки, имеет значение магнитной восприимчивости промежуточное между величинами $\chi_{||}$ и $\chi_\perp$. Диамагнитная восприимчивость однослойной нанотрубки со средним радиусом 8 нм при ориентации магнитного поля вдоль продольной оси может достигать значений -10^{-2} см^3/г – на два порядка выше, чем у графита в направлении перпендикулярном плоскостям. Понижение температуры сопровождается значительным уменьшением магнитной восприимчивости в отличии от постоянной величины χ у алмаза. Диамагнитная восприимчивость МУНТ вдоль оси трубки практически совпадает с атомной магнитной восприимчивостью углерода [177].

Углеродные нанотрубки отличаются сильно выраженным магнитосопротивлением: их электропроводность зависит от индукции магнитного поля [177]. При направлении поля параллельно оси трубки происходят осцилляции электропроводности (с ростом магнитного поля металлические нанотрубки периодически меняют электропроводность: металлическая– полупроводниковая), что объясняется проявлением **квантово-механического эффекта Ааронова-Бома.** При ориентации магнитного поля перпендикулярно оси трубки также наблюдаются осцилляции электронной энергетической щели [153].

9.5.4.5. Термические свойства

Термические свойства нанотрубок отличаются от свойств двумерных графеновых листков и графита, однако отличия проявляются при низких температурах, когда имеет место одномерное квантование фононной структуры [178] (рис. 9.133).

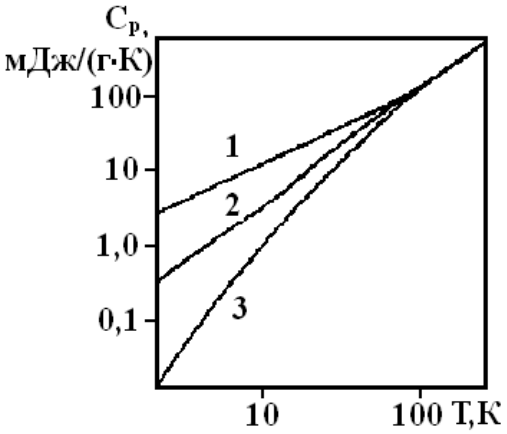


Рис. 9.133. Температурная зависимость C_p графена (1), углеродных нанотрубок (2), графита (3) [13]

Теплопроводность индивидуальных ОУНТ очень высока [178]. Расчетная величина коэффициента теплопроводности однослойных нанотрубок максимальна при 100 К и достигает 37 кВт/(м К), что близко к абсолютному максимуму, найденному для алмаза и составляющему 41 кВт/(м·К) при 104 К. При комнатной температуре теплопроводность нанотрубок ниже этих величин, но зато превышает показатели алмаза и составляет 6,6 кВт/(м К). Прямые измерения теплопроводности многослойных углеродных нанотрубок при комнатной температуре дали величину, превышающую 3 кВт/(м·К). Эти значения соответствуют теплопроводности алмаза или превосходят ее, но отличаются тем, что проявляются лишь в направлении вдоль оси УНТ.

Измеренные значения теплопроводности массивов УНТ заметно ниже рассчитанных значений и при комнатной температуре вдоль оси параллельно уложенных ОНТ превышают 200 Вт/(м·К). Эта величина сопоставима с величинами теплопроводности металлов. У хаотично уложенных УНТ теплопроводность на порядок ниже. Тем не менее, введение УНТ в полимеры заметно увеличивает их теплопроводность и теплостойкость. Получены композиты, содержащие УНТ и имеющие теплопроводность более 1000 Вт/(м·К).

9.5.4.6. Другие свойства

Нанотрубки проявляют **нелинейные оптические свойства,** зависящие от диаметра и строения УНТ [153, 173]. Оптическая активность хиральных УНТ исчезает при увеличении их диаметра.

Свойства наностручков C_{60}@УНТ, т. е. трубок, заполненных молекулами фуллеренов, заметно отличаются от свойств обычных, «пустых» нанотрубок. Так, электрическое сопротивление наностручков в виде нанобумаги меньше примерно в 7 раз при 1.5 К и в 1.5 раза при 300 К, что предполагает минимальный перенос заряда от C_{60} к УНТ. Теплопроводность наностручков, напротив, на ~ 20% выше, чем незаполненных контрольных УНТ, поскольку молекулы C_{60} вносят в систему дополнительные фононы. Более сложным образом меняются термо–ЭДС и коэффициент Зеебека, который ниже, чем для контрольных образцов.

Свойства боразотных нанотрубок резко отличаются от углеродных, прежде всего, их электроизоляционными свойствами [183–185]. (B–N)-нанотрубки отличаются теплостойкостью и высокой стойкостью к окислению. Если углеродные нанотрубки сгорают на воздухе при нагреве до 700–800°C, то боразотные выдерживают 1200–1300 К. Отличаются и оптические свойства: углеродные нанотрубки поглощают видимый свет (черные), а боразотные его рассеивают (белые). Белизна в сочетании с высокими механическими

свойствами позволяет использовать их в качестве армирующих материалов для различных ракеток и лыж. Добавление одного процента боразотных НТ увеличивает жесткость полистирола на 30% при той же прозрачности.

При попытках сгибания боразотной НТ она будто переламывается (приобретает форму типа буквы «Г»), а после снятия нагрузки полностью восстанавливается. В момент критического изгиба ее проводимость изменяется от диэлектрической до металлической, а при снятии нагрузки – трубка возвращается в непроводящее состояние.

9.5.5. Химические свойства углеродных нанотрубок

Химическое поведение нанотрубок, как следует из анализа их состава и строения, существенно отличается от других структурных разновидностей углерода – фуллеренов и графита, хотя имеются и многие общие черты [13, 105, 153, 178, 189–198].

Фуллерены являются отдельными молекулами, графит – типичный слоистый полимерный материал, а нанотрубки занимают промежуточное положение между молекулами и полимерными кристаллами. Однослойные НТ ближе к молекулам (одномерным кристаллам), а многослойные НТ и их сростки – к углеродным волокнам и кристаллам (двумерным кристаллам).

Углеродные нанотрубки (благодаря своей особой топологии) не имеют свободных химических связей, и поэтому, несмотря на малые размеры, они не проявляют «поверхностных» эффектов, менее активны. Химические свойства НТ проявляются и в особенностях строения и срастания, и в процессах их синтеза и очистки, раскрытия «шапочек» и модифицирования.

Общим для описываемых форм углерода является способность образовывать соединения внедрения, имеющие разную топологию: плоские двумерные у графита, вытянутые одномерные (различных видов) у НТ и условно нульмерные у фуллеренов.

9.5.5.1. Окисление «шапочек»

Поверхности «шапочек» и изгибы УНТ содержат в графеновой сетке пары пяти- и семиугольников, обладающих повышенной реакционной активностью. Радиус кривизны поверхности изгибов и «шапочек» также влияет на химическое поведение УНТ.

Обработка закрытых нанотрубок газообразным кислородом (или его смесями с воздухом, инертными газами, парами воды, H_2S), озоном, углекислым газом, влажным хлором, ионами или радикалами в кислородной или водяной плазме, OsO_4, приводит к окислению в первую очередь наиболее активных участков УНТ – изгибов и «шапочек». Кроме того, для практического использования нужны зачастую короткие нанотрубки, поэтому их «разрезают», т.е. химически обрабатывают так, что они окисляются по дефектам или перегибам и разрываются на части. Следует отметить, что после окисления «шапочек», или «разрезания» образуются краевые атомы углерода с «висячими» ненасыщенными связями, обладающими также повышенной активностью. Таким образом, при любых реакциях нанотрубки должны реагировать преимущественно со стороны концевых атомов углерода. Эта особенность приводит к особым капиллярным свойствам нанотрубок.

На воздухе уже при 300–500°С довольно быстро происходит окисление атомов углерода. Окисление МУНТ при 200–900^{o}С протекает с энергией активации от 122 до 225 кДж/моль. Процесс включает стадии хемосорбции O_2, 1,2– и 1,4–циклоприсоединения кислорода и разложение циклического продукта с выделением СО. Тонкие одностенные трубки окисляются легче и быстрее толстых и многостенных. Для каждого синтеза, определяющего строение нанотрубок, экспериментально подбираются условия окисления, позволяющие эффективно удалить «шапочки» без разрушения нанотрубок [13, 151–153].

Раскрытие нанотрубок **водяным паром** протекает с выделением СО и H_2. Для активации процесса используют высокочастотный разряд в мягких условиях. Взаимодействие с **влажным хлором** или смесью хлора с водородом сопровождается образованием на кончиках УНТ функциональных групп ≡С–С1 и ≡С–ОН.

Окисление УНТ **углекислым газом** протекает при более высокой температуре, чем на воздухе: ОУНТ начинают окисляться при 600°С, а нанорожки и сростки – при 800°С.

Окисление «шапочек» эффективно проводят в водных растворах преимущественно **неорганических кислот** (азотной, соляной, серной и их смесях) или с помощью растворов известных окислителей. На скорость процессов сильное активирующее действие оказывает воздействие ультразвуковых полей.

Пероксид водорода может вести себя и как окислитель и как восстановитель с преобладанием окислительных свойств, так как в водных растворах медленно разлагается с выделением кислорода. Так как пероксид водорода не вносит посторонних примесей, он успешно применяется и для открытия и очистки нанотрубок. К тому же, как оказалось, пероксид водорода удаляет примеси аморфного углерода из нанотрубок и действует эффективнее растворов азотной кислоты. Еще эффективнее действует смесь пероксида водорода с серной кислотой в пропорции 1:2 (эта смесь называется «пиранья»).

Для раскрытия УНТ используют **электрохимическое анодное растворение** при потенциалах больше 1.7 В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения). Растворение начинается на кончике трубки и распространяется вдоль ее оси, при этом примеси аморфного углерода растворяются быстрее графеновых слоев.

Раскрытие УНТ проводят также механическим путем, например алмазной пастой в этаноле, интенсивным помолом, сфокусированным лазерным излучением, электронными или ионными пучками.

Прививка функциональных групп к реакционноактивным «шапочкам» или концам раскрытых нанотрубок позволяет получить новые материалы.

9.5.5.2. Реакции присоединения

Открытые УНТ взаимодействуют с галогенами, кислородом, озоном, воздухом и т. д. При этом помимо окисления с образованием газообразных продуктов (оксидов CO, CO_2, $CГ_4$ и др.) происходит присоединение функциональных групп на поверхности НТ. Присоединенные кислородсодержащие, фторо– и хлоро–группы потом могут реагировать с другими реагентами и присоединять к нанотрубкам множество других функциональных групп.

Количество присоединенных групп атомов выражают **степенью функционализации** – отношением числа углеродных атомов, связанных с функциональными группами, к общему числу атомов углерода в УНТ.

Взаимодействие УНТ с **фтором** начинается уже при комнатной температуре. При повышении температуры степень фторирования возрастает и при 300–400°С образуется стехиометрический состав C_2F, сохраняющий трубчатую структуру (степень функционализации достигает 0.5). Увеличение температуры до 600°С и длительности процесса приводят к получению $CF_{1,0}$. При этом нарушается структура нанотрубок: МУНТ частично раскрываются, а ОУНТ аморфизируются, часть углерода улетучивается в виде фторидов (CF_4, C_2F_6 и т.д.).

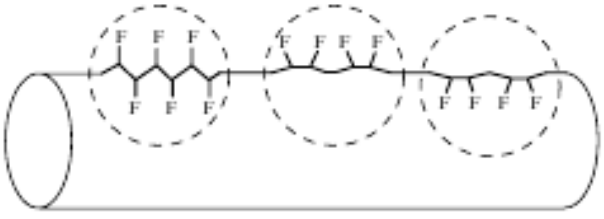


Рис. 9.134. Возможная схема фторирования углеродной нанотрубки [13]

В качестве фторирующих реагентов могут выступать различные фториды неметаллов и даже инертных газов. Хотя фторированные нанотрубки не достаточно устойчивы даже в инертной среде, они успешно используются для образования различных производных, значительная часть которых может образовывать устойчивые коллоидные дисперсии.

Возможно обратное восстановление фторидов в УНТ безводным гидразином. Атомы фтора в C_2F могут присоединять спирты, и функционализированные нанотрубки переходят в органический раствор. Замещение атомов фтора на алкильные группы также способствует растворению УНТ.

Обработка УНТ **озоном** приводит к частичному окислению их до CO и CO_2. Обработка кислородсодержащими соединениями приводит к присоединению групп – COOH, >C=O и ≡C–OH в количестве до 7 мол.%. Количество присоединенных групп зависит от диаметра, длины, степени дефектности ОУНТ, а также от условий и продолжительности окисления.

Кипячение нанотрубок в HNO_3 приводит появлению групп N–C(=O)–, а в H_2SO_4 – к появлению групп – ≡C–SO_3H.

Присоединение гидроксогрупп к поверхности УНТ производят при механохимическом взаимодействии с 10–20 кратным избытком расплава щелочи.

Функционализация позволяет разделить спутанные УНТ и сростки ОУНТ, что позволяет переводить их в водные и органические растворы. Она играет большую роль в получении композиционных материалов, так как обеспечивает более сильное взаимодействие наполнителя с матрицей и таким образом улучшает механические свойства материала.

Непосредственное присоединение функциональных групп (карбенов, силиленов, гермиленов, нитренов и их аналогов, арильных катионов и радикалов) происходит при ультразвуковой обработке взвесей трубок в органических растворителях, УФ-облучении, воздействии плазмы или пучков высоких энергий. Реакции с УНТ во многом подобны химическим превращениям фуллеренов.

Нитрены используют для сшивки отдельных нанотрубок в сростки, а также сростков между собой.

Радикалы и ионы присоединяют к УНТ в плазме или при облучении частицами с высокой энергией. Интенсивное облучение вызывает связывание нанотрубок между собой, изменение морфологии и в пределе – полную аморфизацию. Плазма тлеющего разряда в различной атмосфере позволяет прививать группы, например, C–F_n, CF_2=CF_2 и другие.

Присоединение биомолекул и биополимеров проводят к кончикам и боковым стенкам УНТ, либо во внутреннюю полость. Функционализированные нанотрубки менее устойчивы по сравнению с чистыми образцами. Так нагревание функционализированных нанотрубок выше 350°C приводит к разложению и удалению функциональных групп.

9.5.5.3. Реакции замещения

Атомы углерода в нанотрубках могут быть частично или полностью замещены ближайшими по размерам и свойствам атомами бора, азота, кремния и др. Если атомы углерода заместить электронодефицитным (по отношению к углероду) бором, то нанотрубки проявляют предпочтительно акцепторную проводимость; при замещении атомами азота, содержащими избыточный электрон, нанотрубки проявляют электронную проводимость.

Частичное замещение атомов углерода бором при температурах 1100–1150°C можно осуществить в результате реакции:

$$x\,B_2O_{3\,(г)} + (2 + 3x)\,C_{НТ} \longrightarrow 2B_xC_{нт} + 3xCO_{(г)}.$$

Небольшое количество бора повышает устойчивость НТ к окислению, а большое – к разрушению УНТ.

При взаимодействии МУНТ с порошкообразным MgB_2 на поверхности трубок образуются наночастицы B_xC в виде глобул неправильной формы.

Нанотрубки из нитрида бора получают при взаимодействии углеродных НТ с парами B_2O_3 в атмосфере азота при 1300–1500°C по реакции:

$$B_2O_{3\,(г)} + 3C_{НТ} + N_{2(г)} \longrightarrow 2BN_{нт} + 3CO_{(г)}.$$

Восстановительное замещение углерода кремнием происходит при взаимодействии диоксида кремния с углеродом при температуре 1300–1450 С:

$$SiO_{2(г)} + 3C_{(нанотрубка)} = SiC_{(наностержень)} + 2CO_{(г)}$$

Боразотные нанотрубки – вещество белого цвета, проявляющее электроизоляционные свойства.

Более сложный процесс взаимодействия радикала оксида галлия с углеродной нанотрубкой в атмосфере аммиака при температуре 900 С приводит к образованию наностержней нитрида галлия:

$$Ga_2O_{3(г.)} + 3C_{(нанотрубка)} + 2NH_{3(г.)} = 2GaN_{(наностержень)} + 3CO + 3H_2.$$

Реакции замещения – наиболее распространенный способ получения неуглеродных нанотрубок.

9.5.5.4. Нанотрубки –минимальные пробирки, нанореакторы

Углеродные нанотрубки – это **минимальные пробирки, нанореакторы** для проведения химических реакций [154, 208]. В 2004 году запатентовано открытие минимальной пробирки – нанотрубки. В углеродных нанопробирках–нанотрубках наиболее вероятно протекание химических реакций следующих типов:

– термическое разложение летучих соединений;
– термическое и радиационное разложение солей;
– химическое и фотолитическое восстановление;
– окисление;
– осаждение из раствора;
– гидролиз и пирогидролиз;
– сорбция;
– комплексообразование;
– полимеризация;
– сплавление;
– взаимодействие с заполняющими УНТ веществами.

На рис. 9.135 представлено схематическое изображение нанотрубки – минireактора и многослойной нанотрубки с частицами катализатора.

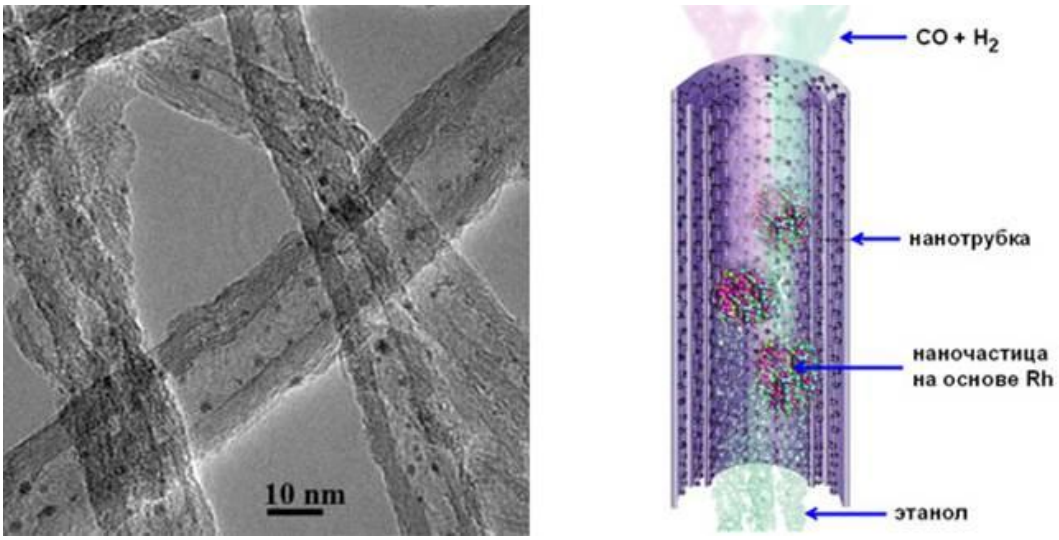


Рис. 9.135. Углеродные нанотрубки – минимальные нанореакторы:
(слева) – нанотрубки с находящимися внутри них наночастицами катализатора;
(справа – схематическое изображение получения этанола из синтез-газа

Преимущества использования нанореакторов заключаются в следующем:

– химические процессы в подобных нанореакторах протекают на молекулярном уровне всего за несколько фемтосекунд (10^{-15} с);

– в малых объемах возрастает эффективность тепло– и массообмена, поэтому удается проводить каталитические реакции, сопровождающиеся большими экзо– или эндотермическими эффектами;

– постоянная температура и одинаковое время контакта катализатора с реагентами увеличивает селективность и производительность реактора;

– малый свободный объем и высокая доступность катализатора для реакции сокращают время контакта реагентов и позволяют осуществлять сверхбыстрые процессы;

– легко контролировать и регулировать работу нанореакторов в автономных энергоустановках.

Примером использования нанотрубок как химических реакторов является инкапсулирование, интеркаляция.

В последующих разделах приводятся варианты получения различных материалов на основе нанотрубок, иллюстрирующих химические свойства этих минireакторов (рис. 12.135 – 12.142).

9.5.5.5. Инкапсулирование нанотрубок

Заполнение полостей УНТ электропроводящими, оптическими или магнитными веществами – **инкапсулирование** – путь к созданию множества новых наноматериалов различных классов и назначения (материалов с особыми электронными, магнитными, оптическими или механическими свойствами, катализаторов, сорбентов) [13, 74, 171, 187, 195, 200, 208, 202]. Некоторые из них могут быть использованы в виде своеобразных нанокомпозитов «УНТ–наполнитель», другие требуют удаления углеродной оболочки.

Формирование нанокристаллов во внутренних каналах нанотрубок происходит путем медленной кристаллизации вещества, втянутого внутрь УНТ под действием капиллярных сил из газовой или жидкой фазы (рис. 9.136).

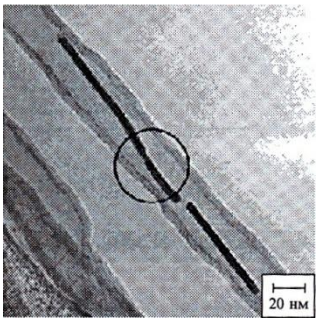


Рис. 9.136. Никелевая нанопроволока внутри углеродной нанотрубки [74]

Металлы с различной летучестью ведут себя при инкапсулировании по-разному. Некоторые вещества заполняют длинные УНТ, образуя непрерывные кристаллы, длина которых достигает 1 мкм (Cr, Ni, Sm, Gd, Dy, Yb, S, Se, Ge, Sb), другие заполняют лишь короткие УНТ (A1, Ni, Bi, рис. 9.137), третьи создают внутри УНТ отдельные, не связанные между собой включения (Co, Fe, Pd).

Инкапсулированные в УНТ карбиды редкоземельных металлов получают в процессе их каталитического роста путем предварительного легирования графитового анода металлами. Следует отметить, что заполнение УНТ в условиях дугового синтеза протекает почти бесконтрольно, выход УНТ, состав, структура и морфология инкапсулированных веществ не поддаются регулированию.

В 1998 г. были синтезированы [74, 170, 171] углеродные нанотрубки с заполнением внутреннего пространства углеродными фуллеренами C_{60}. Это новое семейство «гибридных» углеродных материалов, которые иногда рассматривают как самостоятельные алло-

тропы углерода **(**рис. 9.137). К настоящему времени синтезировано большое число углеродных пиподов с участием фуллеренов C_{36}–C_{78} [83]. Молекулы фуллеренов в зависимости от диаметра нанотрубок образую линейные цепочки (при диаметре меньше 1.45 нм), зигзагообразные или спиральные структуры (при диаметре 1.45– 2.6 нм), а при больших диаметрах нанотрубок могут разместиться до четырех молекул фуллеренов в поперечном сечении [202].

В последние годы синтезированы «гибридные» однослойные и многослойные углеродные УНТ с инкапсулированными линейными цепями ряда эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) $La@C_{60}$, $La@C_{82}$, $La_2@C_{80}$, $Gd@C_{82}$, $Dy@C_{82}$ и др. Недавно синтезирована новая группа ЭМФ, содержащая металлы четвертой группы титан и гафний. На рис. 9.138 приведены модели структур $Ti_2@C_{80}@$C-НТ и $C_{80}@$C-НТ.

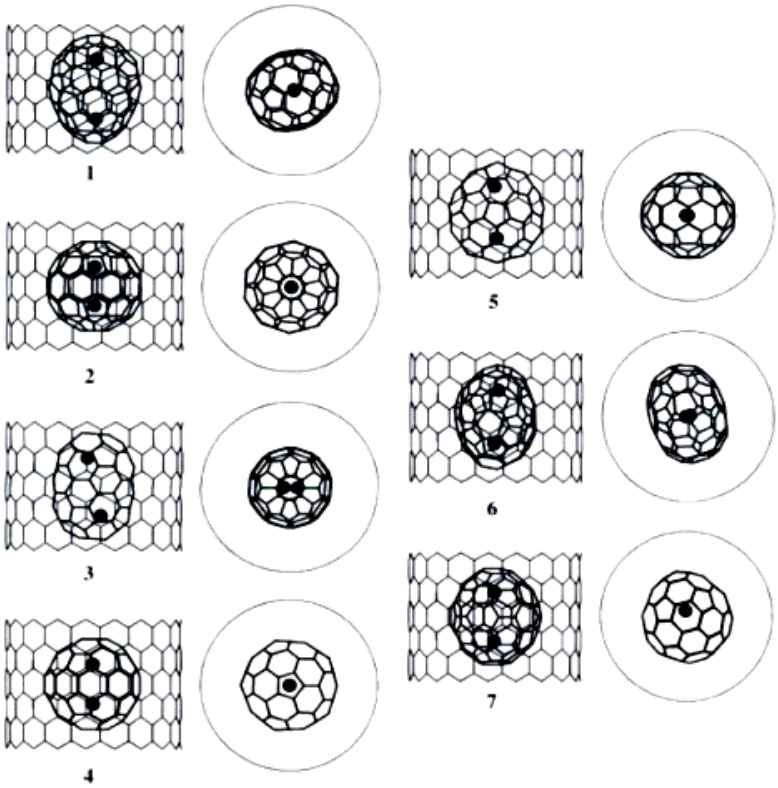


Рис. 9.137. Оптимизированные структуры нанопиподов $Ti_2@C_{80}@$C-НТ. Цифрами обозначены изомеры устойчивых эндоэдральных дититанофуллеренов. Выделены (•) атомы титана [170]

Для получения нанопиподов однослойные УНТ подвергали термообработке для удаления «шапочек» на их концах, затем в рабочую камеру вводили газообразные эндометаллофуллерены [170]. Диффузия $Ti_2@C_{80}$ в УНТ завершается после нескольких минут экспозиции и конечный продукт содержал нанопиподы $Ti_2@C_{80}@$C-НТ.

Углеродные нанотрубки с открытыми концами заполняют дисперсиями из наночастиц (рис. 9.138, 9.139) [221].

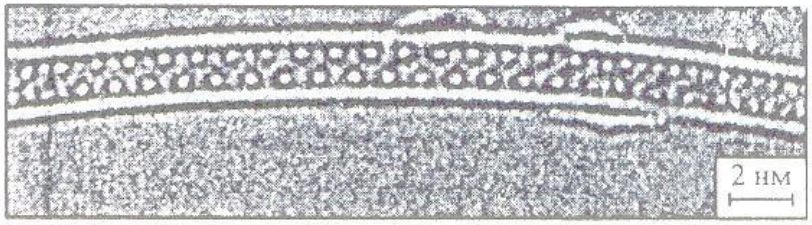


Рис. 9.138. Изображение в просвечивающем электронном микроскопе «пипода» – углеродной нанотрубки, заполненной коллоидными частицами [55]

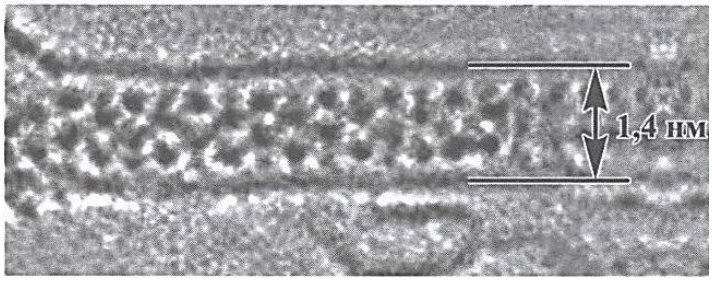


Рис. 9.129. Нанокристаллы CuI в однослойной углеродной нанотрубке [55]

Разработаны способы заполнения открытых многостенных нанотрубок кластерами малого диаметра из растворов суспензий при комнатной температуре с последующим испарением растворителя [202].Процессы кристаллизации неорганических соединений в каналах УНТ зависят от диаметра трубок и от способности их к деформациям, отмечено подстраивание стенок однослойных трубок под структуру нанокристаллов. В многостенных нанотрубках большого диаметра эти структурные особенности не наблюдаются. Поэтому инкапсулированные нанотрубки менее устойчивы.

Используют углеродные нанотрубки, на поверхности которых адсорбируются наночастицами разных металлов (рис. 9. 140).

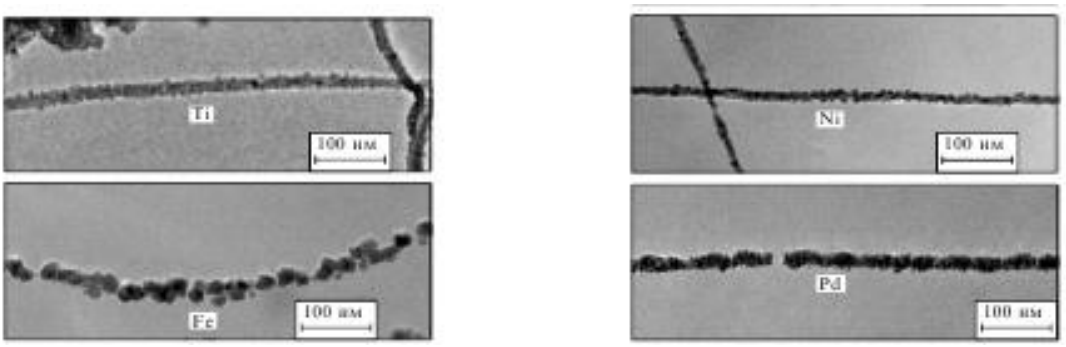


Рис. 9.140. Углеродные нанотрубки, покрытые наночастицами разных металлов [130]

Методы нанесения покрытий на внешней поверхности более разнообразны. Получены нанотрубки, покрытые слоями металлов или некоторых соединений, нашедшие применение в наноэлектронике.

9.5.6. Неуглеродные нанотрубки

Электродуговым методом получены нанотрубки, образующиеся в системе B–C–N (они близки по структуре к углеродным). В отличие от углерода карбиды и нитриды бора являются изоляторами и не могут в чистом виде использоваться для изготовления электродов. Впервые боразотные нанотрубки (BN) были получены в дуговом разряде (в атмосфере He). В составе катодного осадка было обнаружено большое разнообразие бор-азотных наноструктур различной морфологии, среди которых присутствовали и BN–нанотрубки. Трубки были многослойными (внешний и внутренний диаметры варьировали от 1 до 3 и от 6 до 8 нм, расстояние между стенками ~ 0.33 нм), а их длина превышала 200 нм. Концы НТ были закрыты, роль шапочек играли вольфрамосодержащие наночастицы (предположительно состоящие из боридов или нитридов вольфрама).

Высокопроизводительным является метод получения BN–нанотрубок на электродах, состоящих из элементарного бора с примесями кобальта и никеля (1%), которые служат катализаторами. Продукты синтеза – исключительно двухслойные НТ (диаметры внешнего и внутреннего BN–цилиндров 2.9 и 2.2 нм и расстоянием между их стенками ~ 0.37 нм). Стехиометрический состав нанотрубок B:N = 1:1. Трубки образовывали пучки (связки),

часто соединенные «узлами», имеющими собственную структуру. Эти узлы состоят из нанокристаллов бора, покрытых многослойными оболочками – своеобразными коконами. Слои нанококонов сформированы графитоподобным нитридом бора. Если удалить нанокристаллиты бора из нанококонов, то они оказываются пустыми и напоминают известные углеродные «луковичные» структуры – онионы. Предполагается рассматривать полые BN–нанококоны как новый наноматериал для химической и электрохимической индустрии. Свойства такого материала можно направленно изменять, заполняя коконы определенными атомами или молекулами.

Карбиды, нитрид и карбонитриды бора при испарении с графитом могут образовывать «самостоятельные» нанотрубки. Уникальные многослойные НТ были получены на электродах из HfB_2 и графита: несколько внутренних слоев состояло из углерода, несколько средних промежуточных слоев из BN, несколько внешних слоев – вновь из углерода. Одновременно с ними выделялись полиэдрические частицы, также содержащие слои разного состава. Подобные структуры могут быть использованы для создания электронных приборов с радиальными гетеропереходами [95, 103].

Методом химического замещения атомов углерода получен большой набор бор–углеродных (B_xC_{1-x}), бор–углерод–азотных ($B_xC_{1-x-y}N_y$) и бор–азотных (BN) многослойных и однослойных НТ [183, 185].

Например, для синтеза $B_xC_{1-x-y}N_y$– нанотрубок использовали смешанный с B_2O_3 продукт дугового синтеза, который содержал до 70% углеродных НТ, фуллереноподобные нанокластеры, а также аморфный углерод с примесью частиц металлов–катализаторов (Fe/Ni). Реакции проводили в токе азота в температурном интервале 1523–1803 К.

Морфология BCN–нанотрубок во многом повторяла структуру исходных УНТ. $B_xC_{1-x-y}N_y$нанотрубки получены и как продукты реакций углеродных, и CN_x–нанотрубок с B_2O_3 и аммонием.

Частичное замещение атомов углерода бором при температурах 1100–1150°С можно осуществить в результате реакции:

$$x\,B_2O_{3\,(г)} + (2 + 3x)\,C_{НТ} \longrightarrow 2B_xC_{нт} + 3xCO_{(г)}.$$

Небольшое количество бора повышает устойчивость НТ к окислению, а большое – к разрушению УНТ.

Нанотрубки из нитрида бора получают при взаимодействии углеродных НТ с парами B_2O_3 в атмосфере азота при 1300–1500°С по реакции:

$$xB_2O_{3\,(г)} + 3C_{НТ} + xN_{2(г)} \longrightarrow 2BN_{нт} + 3xCO_{(г)}.$$

Восстановительное замещение углерода кремнием происходит при взаимодействии диоксида кремния с углеродом:

$$SiO_{2(г)} + C_{\,(нанотрубка)} = SiC_{\,(наностержень)} + 2CO_{\,(г)}$$

при температуре 1300–1450 С.

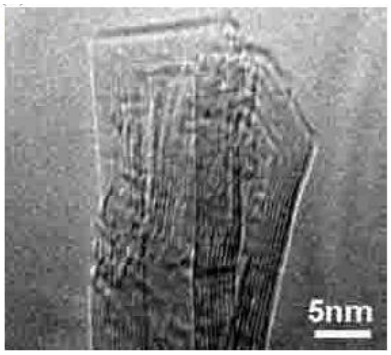


Рис. 9.141. Две наложенные друг на друга боразотные многостенные нанотрубки [153]

Нанотрубки из нитрида бора получают каталитическим разложением боразина $B_3N_3H_6$ при 1000–1100°С, отжигом смеси порошкообразных B и BN в парах лития, шаровым помолом порошкообразного бора в атмосфере аммиака с последующим отжигом при 1000–1200°С. Нанотрубки из нитрида бора устойчивы к окислению до высоких температур и имеют большой модуль Юнга (около 1.2 ТПа) [153]. В электронном микроскопе они (рис. 9.141) выглядят также, как и улеродные НТ.

Неуглеродные нанотрубчатые образованиясуществуют в природе. Так чистый хризотил вырастает в виде длинных труб, которые по виду сходны с углеродными нанотрубками, но отличаются концентрической структурой, отсутствием «шапочек» на концах трубок [13, 153]. Нанотрубные и волокнистые структуры из хризотила и других серпентинов образуются вследствие структурного несоответствия между тетраэдральным силикатным слоем и октаэдральным гидроксидным слоем. Глинистый минерал **имголит** состоит из алюмосиликатных труб примерно 2 нм диаметром. Эти трубки однородны, имеют тенденцию к образованию выровненных пучков, чем сходны со сростками ОУНТ. В минерале энделите $A1_4[Si_4O_{10}](OH)_8{\cdot}4H_2O$ образование нанотрубчатой цилиндрической структуры обусловлено структурным несоответствием молекул воды и силикатных октаэдров (рис. 4.22, 4.23) [220].

Нанотрубчатую структуру образуют и некоторые живые организмы, например, спиральные структуры вируса табачной мозаики, поверхностная решетка которых состоит из белковых молекул. Получены фосфолипидные пленки, которые самопроизвольно сворачиваются в нанотрубки, при этом концентрируя на своей поверхности, особенно на краях трубок наночастицы из растворов.

К настоящему времени синтезированы нанотрубки более 100 неорганических соединений (рис. 4.20–4.23, 9.143– 19– 9.121)[14, 53, 54, 69, 96, 97, 101, 106–111, 118].

«Собственные» нанотрубки образуют простые вещества, имеющие слоистую структуру, – это некоторые модификации серы и фосфора. «Собственные» нанотрубки образуют некоторые соединения: бориды, карбиды, нитриды, карбонитриды, оксиды, халькогениды, нитрогалогениды, гексагональные BN, NC_x, дихалькогениды циркония, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама и рения, дихлорид никеля, дихлориды и дииодиды кадмия, V_2O_{5-x} и другие. На рис. 2.19 и 9.145 представлены электронномикроскопические снимки высокого разрешения нанотрубок из дисульфида вольфрама, а на рис. 9.142 – нанотрубки из дисульфида молибдена.

Внутри неуглеродных нанотрубок можно сформировать нанослои инородного материала, так внутри многослойной НТ из WS_2 сформированы слои PbI_2 (рис. 9.143) [121].

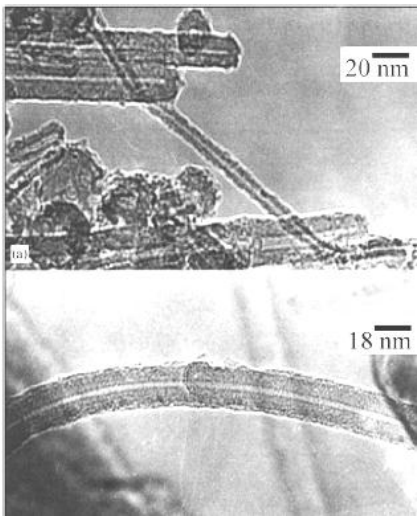


Рис. 9.142. Электронномикроскопическое изображение нанотрубок MoS_2, полученных из тиомолибдата аммония [120]

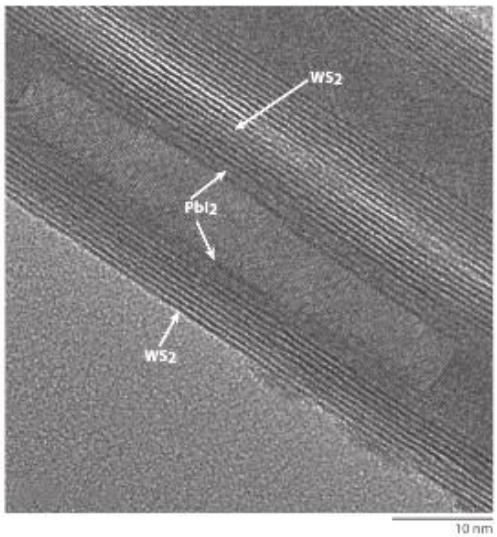


Рис. 9.143. ТЭМ изображение нанотрубки WS_2, внутри поверхности которой сформировался двойной слой PbI_2 [121]

Трубчатые, двумерные структуры из слоистых веществ образуются легче, чем трехмерные фуллереноподобные структуры. Предполагается, что свободные, висячие связи в небольших частицах дестабилизируют плоскую слоистую структуру. Возможно, существует некоторый критический размер частиц, при котором энергетически выгодно замыкание свободных связей.Нагреванием порошка WS_2 на вольфрамовой фольге при 1300–1400°C в атмосфере аргона и кислорода синтезируют полые волокна кристаллического оксида $W_{18}O_{49}$, собранные в структуру, подобную сосновым иглам.

Нанотрубчатые формы **диоксида титана** образуются в условиях **гидротермального** взаимодействия порошка TiO_2 (анатаза или рутила) с водным раствором NaOH. Обычно получаются многослойные НТ с межслоевым расстоянием ~ 0.75 нм и средним диаметром ~ 9 нм. Такой материал с удельной поверхностью 379 $м^2/г$ перспективен для фотокатализа [101].

Гидрохимическим методом получают нанотрубки пленки ориентированных НТ TiO_2. Большинство этих НТ открыты и состоят из нескольких слоев. Внешний диаметр НТ равен 12, а внутренний – 3.7 нм, расстояние между слоями 0.78 нм. НТ – TiO_2 используют в качестве электродных материалов литиевых ХИТ, а также в качестве светочувствительных материалов для солнечных батарей.

Темплатный синтез НТ – TiO_2 проводят на хиральных органических матрицах, при этом получают левосторонние и правосторонние спиральные волокна НТ – TiO_2 (рис. 9.144) [180].

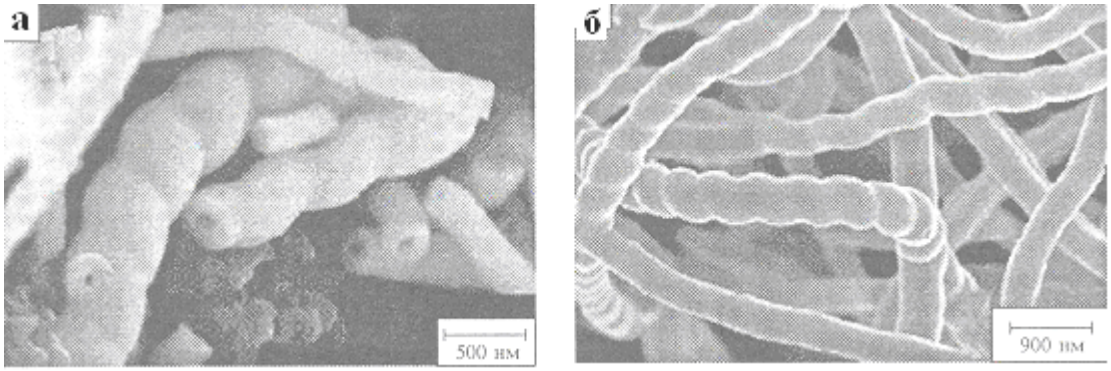


Рис. 9.144. СЭМ–изображение волокон TiO_2, полученных из энантиомеров [180]

Анодное окисление полоски металлического титана в водном электролите с примесью HF позволяет получать высокоплотную однородную решетку из параллельно ориентированных нанотрубок – TiO_2 (рис. 9.145) со средним диаметром (25–65 нм).

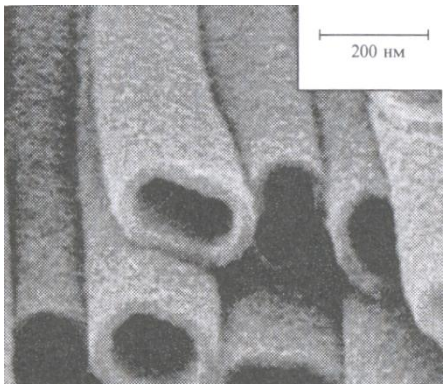


Рис. 9.145. СЭМ–изображение нанотрубок TiO_2, синтезированных на анодированном алюминии – темплате [180]

Золь–гельметодом синтезируют НТ из оксида ванадия (V) [182]. Изменяя pH геля V_2O_5 добавлением аммиака, можно синтезировать НТ с определенными структурными характеристиками.

При гидротермальной обработке смеси V_2O_5, MoO_3 и гексадециламина (180°C) в течение недели образуются нанотрубки состава $V_{0,99}Mo_{0,01}O_{2,43}(C_{12}H_{36}N)_{0,27}$ с диаметром 10–30 нм и длиной 2–8 мкм. Волокна наноструктурированного α–MnO_2 синтезируют на темплате – алюминиевой мембране. Полые нанотрубки диоксида циркония получают на темплатах УНТ (рис. 2.19).

9.5.7. Методы синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон

Разработано большое число методов синтеза углеродных нанотрубок [13, 119–123, 135–220]; наиболее эффективные из них представлены в табл. 9.8.

Таблица. 9.8

Методы синтеза УНТ путем возгонки–десублимации графита

Метод	Разновидность метода
Электродуговой	с холодной стенкой камеры:
	в газовой среде – с отдувкой осадка
	– без отдувки осадка
	в водной среде – в воде
	– в водном растворе
	– в среде органического растворителя
	– в жидком азоте
	с обогреваемой стенкой камеры (импульсно–дуговой)
	с обогреваемыми электродами
Лучевой	Лазерный
	Лазерно–термический
	Лазерный с подачей порошка
	С использованием солнечных печей
Пучковый	С облучением электронами
	С облучением пучков ионов
Резистивный	

9.5.7.1. Электродуговой синтез

В продуктах дугового синтеза Ииджима впервые обнаружил УНТ в 1991 г [21, 66]. После этого открытия модифицирование метода и его применение началось в лабораториях разных стран мира [13, 138–140, 146, 152–171].

Первый электродуговой синтез проводили в атмосфере гелия с использованием графитовых электродов: анод диаметром 8 мм и катод диаметром 12 мм на расстоянии 1 мм, сила тока в дуге достигала 100 А (плотность тока – ~ 150 $А \cdot см^{-2}$), напряжение – 10–35 В. Скорость роста осадка на катоде составляла ~1 $мм \cdot мин^{-1}$. Часть испарившегося с анода графита превращалась в сажу и копоть. Было отмечено, что образующийся дуговым методом материал имеет иерархическую структуру, в которой имеются десятки и сотни индивидуальных нанотрубок диаметром 2–20 нм и почти одинаковой длины (микроны или десятки микрон). Они объединяются в организованные сростки (рис. 4.8), напоминающие канаты. Эти канаты соединяются в волокна диаметром ~ 50 мкм, а волокна – в еще большие по диаметру (порядка миллиметра) и уже видимые невооруженным глазом нити. Чем больше размер сростка, тем более упорядоченным он может быть.

Как уже отмечалось (гл. 7, 9.4), дуговой разряд между графитовыми электродами имеет два режима работы – шумный и тихий. **При повышенной плотности тока и низком давлении инертного газа** (шумный режим) **образуются преимущественно фуллерены. При относительно малой плотности тока и высоком давлении инертного газа** (тихий режим) **из углеродного пара формируются преимущественно нанотрубки, нанорожки и наночастицы.** Таким образом, и фуллерены, и нанотрубки образуются одновременно из паров углерода при высоких температурах, но в отличающихся условиях. Механизм

образования фуллеренов и нанотрубок в дуговом разряде до сих пор однозначно не установлен. Однако отмечено, что при введении добавок наночастиц металлов (которые выполняют функцию темплата) в любых вариантах синтеза, формируются преимущественно нанотрубки.

Обычно увеличение диаметра электродов вызывает спекание образующихся НТ и их растрескивание. Уменьшение диаметра анода при сохранении диаметра катода и плотности тока увеличивает выход НТ. Блуждание дуги по поверхности электрода меняет места локализации НТ.

Чем выше температура синтеза, тем, как правило, меньше дефектность УНТ. Топологические дефекты могут «залечиваться» при нагревании УНТ до температуры 2500°С и даже выше в инертной среде. Это так называемый отжиг УНТ. Некоторая неупорядоченность образующейся структуры связана с неравновесностью условий образования УНТ в дуге и напряжениями, возникающими при объединении отдельных УНТ в сростки.

На выход и форму УНТ, образующихся в плазме дугового разряда, оказывают влияние основные характеристики разряда:

1) напряжение между электродами,
2) сила и плотность тока,
3) температура плазмы,
4) природа и чистота материалов электродов,
5) наличие и свойства каталитических добавок,
6) состав и давление инертного или реагирующего газа,
7) скорость газового потока,
8) размеры реакционной камеры,
9) длительность процесса,
10) его масштаб,
11) наличие охлаждающих устройств,
12) конфигурация охлаждающих устройств определяет размер и форму температурных полей, а мощность – теплосъем, а так же целый ряд других параметров.

Механизм образования УНТ в дуговом разряде до сих пор однозначно не установлен. Согласно одной из моделей возможно гомогенное образование зародышей многослойных нанотрубок внутри капель жидкого углерода [164].

В дуговом разряде рост нанотрубок происходит в направлении градиента температуры при испарении анода и смещения его в сторону поверхностей равной температуры. Предполагается, что углерод на конце нанотрубки в процессе ее роста находится в вязком аморфном состоянии. В этом случае закрытие оболочек происходит в результате отжига и кристаллизации «вязкого» конца после прекращения поступления на нее углерода. Противоположные края растущей оболочки иногда перекрываются, а не соединяются; отжиг вязкого конца УНТ в оболочечную структуру может иногда начинаться одновременно с самой внешней и самой внутренней оболочки.

Введение каталитических добавок открывает новую страницу в истории синтеза УНТ и значительно расширяет его возможности [13, 151, 164]. При испарении анодов, в которые были введены добавки металлов или сплавов Co, Co–Ni, Co–Y, Co–Fe, Ni, Ni–Y, Ni–Lu, Ni–Fe, вокруг катодного пространства образуются осадки в виде «кружевного воротника» или «мягкого пояса». В них содержатся преимущественно однослойные УНТ, смешанные с аморфным углеродом, и частицы металлов, причем УНТ имеют диаметр 1.2–1.4 нм и объединяются в более или менее упорядоченные сростки. Концы однослойных УНТ закрыты и не содержат частиц металлов. При испарении графитовых анодов с добавками Ni–Y и Co–Y содержание однослойных УНТ в осадках достигало 70–90 %.

Каталитическое действие металлов при образовании ОУНТ предполагает адсорбцию атомов углерода на поверхности частиц металлов и их свободное перемещение по поверхности к основанию растущей УНТ. Если размер частицы составляет несколько десятков нанометров, что гораздо больше диаметра УНТ (~ 1 нм), то из нее растет множество

закрытых УНТ. Если же он не превышает диаметра УНТ, то частица перемещается вместе с растущим концом УНТ. В присутствии каталитических добавок образуются однослойные УНТ небольшого диаметра, так как их рост инициируется на поверхностных выступах частиц металлов.

Использование переменного тока в дуговом синтезе и электродов одинакового диаметра сильно изменяет картину синтеза: продукты образуются не на электродах, а на стенках камеры, причем наряду с известными формами УНТ выделяются и новые. Вертикальная и горизонтальная установка электродов также оказывает влияние на выход и форму продуктов.

На рисунке 9.145 показаны элементы конструкции установки для электродугового синтеза НТ: 1 – трубка к вакуум–насосу; 2 – фильтр; 3 – смотровое окно; 4 – катод; 5 – патрубок для вывода охлаждающей воды; 6 – графитовые электроды; 7 – паутинообразный осадок; 8 – катодный осадок; 9 – резиноподобный осадок вокруг катода; 10 – наполнение из смеси порошкообразного графита с металлом; 11 – копоть на стенках, содержащая фуллерены и НТ; 12 – анод; 13 – патрубок для подачи охлаждающей воды; 14 – вольтметр; 15 – патрубок для подачи гелия; 16 – источник электропитания.

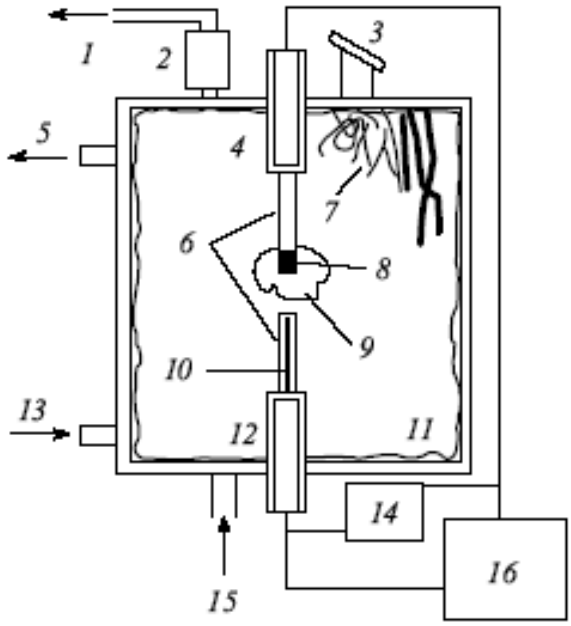


Рис. 9.146. Схема установки для дугового синтеза с указанием локализации различных продуктов [138]

Дуговой синтез **в атмосфере метана** увеличивает количество многослойных УНТ, в некоторых условиях без фуллеренов и наночастиц. Изменением давления метана можно регулировать толщину нанотрубок.

Дуговой синтез **в атмосфере водорода** позволяет получать более тонкие, длинные и открытые УНТ с малым количеством наночастиц. В среде водорода развивается более высокая температура. Молекулы H_2 или атомы H присоединяются к висячим связям растущих УНТ, препятствуя замыканию этих связей, а также устраняют возможность образования аморфного углерода.

Синтез в атмосфере CF_4 происходит без образования примеси фуллеренов.

Главным недостатком дугового метода является малая производительность (всего 2 г УНТ за 2 минуты синтеза в токе He), прерывание процесса для замены электродов и извлечения продуктов. Поэтому дуговой синтез применяют лишь в лабораторных масштабах.

9.5.7.2. Лазерный синтез

В 1985 г. лазерным методом были впервые получены фуллерены, а для получения нанотрубок лазерный синтез был использован в 1995 г. [13] Первая установка представляла собой кварцевую трубу диаметром 2.5 см и длиной 50 см, по оси которой помещали графитовый стержень диаметром 1.25 см (рис. 9.147). В трубе создавали вакуум, одновременно нагревая ее до 1200°C, затем в нее подавали Ar (давление 66.5 кПа, скорость газового потока 0.2–2.0 см·с$^{-1}$). Мишень облучали лазерным пучком с длиной волны 532 нм (Nd–лазер), частотой импульсов 10 Гц, мощностью импульса 250 мДж и длительностью импульса 10 нс. Лазерное пятно диаметром 3 или 6 мм сканировали по поверхности мишени. Продукты испарения (многослойные УНТ и наночастицы) собирали на охлаждаемом медном пальце, на стенках трубы и на обратной стороне графитовой мишени.

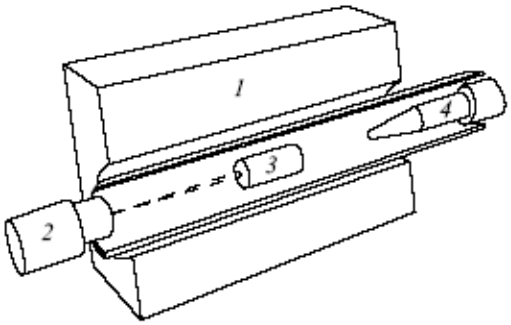


Рис. 9.147. Схема лазерной установки для лазерного синтеза:
1 – печь, нагретая до 1200°C; 2 – неодимовый лазер; 3 – графитовая мишень;
4 – водоохлаждаемый сборник [138]

При увеличении диаметра реакционной трубы до 5 см и переключением облучаемой стороны мишени выход материала достигает ~ 10 г в сутки при содержании до 60–90% УНТ.

На выход и форму УНТ, получаемых лазерным методом, влияет меньшее число параметров, чем в дуговом синтезе. Определяющими параметрами процесса в лазерном синтезе считают температуру на поверхности испаряемой зоны и градиент температуры в газовой фазе вокруг зоны, поэтому в лазерном синтезе удалось к настоящему времени достичь более высокого выхода УНТ. Однако, лазерный синтез малопроизводителен, а качество нанотрубок мало отличается от продуктов дугового синтеза. Следует отметить, что лазерным методом без катализаторов получают чистые открытые **углеродные нанорожки** с выходом более 90 % , и они не нуждаются в очистке [13]. Введение в испаряемый графит наночастиц металлов, особенно Co и Ni, Co и Pt в количествах ~ 0,6 %, позволяет получать преимущественно однослойные нанотрубки с выходом до 70 %.

Следует отметить, что, несмотря на большое число дефектов в структурах УНТ, полученных испарением при высокой температуре ~ 4000 К, они все же наиболее совершенны по структуре.

9.5.7.3. Другие методы испарения графита

Помимо дугового и лазерного методов испарения графита для получения как фуллеренов, так и нанотрубок используют резистивное испарение, испарение электронными и ионными пучками, испарение сфокусированным солнечным светом [13, 138].

Испарение графита пучками электронов или ионов. Впервые электронно-лучевое испарение высокочистого (99.99% реакторного) графита в вакууме (10^{-3} Па) с образованием нанотрубок было выполнено в России еще в 1992 г. Осаждение УНТ проводили на различные подложки из кремния, кварца, графита, керамики, анодированного алюминия. В таких условиях отдельные УНТ были объединены в волокна диаметром ~ 5 нм, а волокна собраны в кабели диаметром 10–30 нм.

Бомбардировка высокочистого графита в высоком вакууме пучком ионов Ar^+ с энергией 60 кэВ также вызвала образование нанотрубок на подложках. Структура и свойства УНТ, полученных с использованием пучковых методов испарения графита оказались такими же, как и электродуговые.

Испарение солнечным светом. Во Франции была создана установка, позволяющая достичь в фокусе видимого диапазона солнечного источника света температуры порядка 3000 К. При этом происходило испарение графитового порошка с катализаторами и были получены нанотрубки. Структура УНТ (преимущественно одно– или многослойные, бамбуковидные) определяется природой катализатора и давлением газа, т.е. теми же параметрами, что и в процессах дугового и лазерного синтеза.

Резистивное испарение. При нагревании джоулевым теплом графитовой фольги толщиной 0.5 мм в вакууме (10^{-6} Па) и охлаждении образующихся паров до –30°С на поверхности монокристаллического графита осаждались нанотрубки. Скорость осаждения УНТ диаметром 1–4 нм составляла 0.5 $А \cdot с^{-1}$; УНТ имели шапочки и были объединены в сростки. Метод позволяет синтезировать самые различные по форме частицы: однослойные и многослойные УНТ, сростки УНТ и наноконусы, причем выход однослойных УНТ может меняться от нескольких процентов до 80–90 %.

9.5.7.4. Пиролиз углеводородов

Пиролиз – реакции термического превращения органических веществ – протекает по многим направлениям с образованием конечного продукта элементарного углерода в различных формах (наночастицы сажи, молекулы фуллеренов, нанотрубки, смолистые вещества) [13, 139, 140, 153, 201, 213, 214, 218]. На данном этапе исследований процессов получения углеродных форм отсутствует теоретическое объяснение факта образования путем пиролиза одновременно и фуллеренов, и нанотрубок. Опытным путем подобраны условия преимущественного образования одного или другого продукта. Следует отметить, что в присутствии катализаторов – наночастиц металлов – выход нанотрубок при всех вариантах получения углерода доминирует.

Процесс пиролиза для получения УНТ проводится в температурном диапазоне от 20 до 1000°С и давлении близком к атмосферному. Пиролиз газов и паров близок по сути к процессам осаждения из газовой фазы, а пиролиз водных растворов – к процессам гидротермального синтеза.

Исходными веществами для пиролиза с целью получения нанотрубок могут быть **любые углеродсодержащие соединения**, однако в последние годы предпочтение отдается **метану**, как более доступному углеводороду. При его каталитическом пиролизе образуется меньше примесей аморфного углерода. Кроме метана для получения ОУНТ, ДУНТ и МУНТ широко используются алкены, в частности **этилен и пропилен**, а также ацетилен. Пиролиз молекулярных пучков ацетилена приводит к получению «леса» из УНТ, преимущественно ОУНТ диаметром ~ 1 нм. Последние годы широко используют **этанол,** предполагается, что гидроксидные радикалы ОН удаляют примеси аморфного углерода, поэтому ОУНТ получаются более чистыми.

Известно, что с точки зрения термодинамики процесса, разложение молекул угарного газа СО принципиально отличается от процессов пиролиза углеводородов, а равновесный выход углерода при атмосферном давлении приближается к теоретическому в области низких температур 300–750 К, (с ростом температуры и понижением давления выход всех форм углерода падает). Поэтому предполагается наладить крупномасштабное производство ОУНТ каталитическим разложением СО по схеме, представленной на рис. 9.148.

Оптимальными условиями реакции выбраны: температура 700–950°С и давление ~ 5 ГПа (~5 атм.). Для устойчивой работы установки необходимо, поддерживать небольшую степень разложения СО в зоне реакции, поэтому предусмотрена **рециркуляция** СО. Отмечено, чем меньше температура пиролиза, тем меньше диаметр ОУНТ.

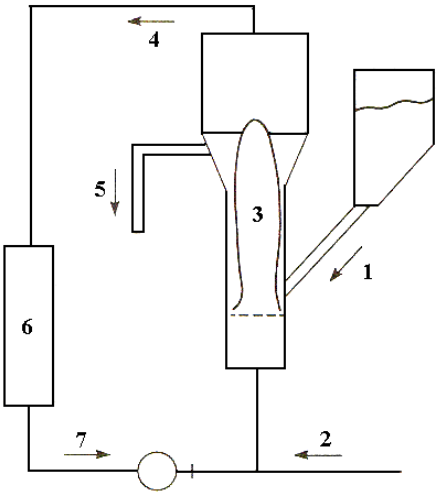


Рис. 9.148. Принципиальная схема пиролиза CO:
1 – течка для катализатора, 2 – линия подачи CO, 3 – псевдоожиженный слой катализатора Co–Mo, 4 – линия выхода реакционных газов, 5 – патрубок для вывода продукта, 6 – ловушка для CO_2, 7 – линия подачи для рециркулируемого CO [13]

Для повышения выхода УНТ и регулирования их структуры используется активирование процессов пиролиза (термический, плазменный, лазерный).

В пиролитическом синтезе УНТ также используют **катализаторы** металлы Fe, Co и Ni [13, 139, 140]. Важное значение для проявления каталитической активности металлов в процессах пиролиза имеют характеристики системы металл–углерод. Биметалличесие катализаторы обладают повышенной активностью, селективностью, термической устойчивостью и меньшей склонностью к отравлению. В известных пределах они позволяют регулировать диаметр и чистоту получаемых УНТ.

Большое значение имеет **выбор носителя для катализатора,** а также состав и структура всей композиции [57]. В качестве подложки чаще используют MgO, который превосходит SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, CaO и др. по устойчивости и достигаемому выходу ОУНТ. Изменение состава, дисперсности и толщины напыленных слоев катализатора позволяет регулировать плотность УНТ на подложке. Наиболее предпочтительны шероховатые подложки.

Процессы каталитического пиролитического роста УНТ протекают преимущественно по одному из трех механизмов: **корневой рост, вершинный рост и рост с разветвлением.** Во всех трех вариантах ОУНТ растут с закрытыми концами.

При **корневом росте** частица катализатора остается на подложке.Корневой рост обычно характерен при получении ОУНТ. При **вершинном росте** частица катализатора отрывается от подложки и удаляется от нее по мере роста УНТ и отхода вершины трубки от подложки или носителя катализатора. **Рост с разветвлением** может проявляться как разновидность либо вершинного, либо корневого роста и характерен для МУНТ. В первом случае частица катализатора дробится с образованием древовидной структуры, во втором – с образованием структуры типа осьминога. Разветвленные МУНТ иногда растут из одной частицы катализатора. Корневой и вершинный рост могут протекать одновременно и приводить к образованию продуктов с различной морфологией. Отмечено, что зародышами роста одностенных нанотрубок являются фуллерены, а для роста многооболочечных нанотрубок зародышами являются наночастицы.

Скорость роста УНТ является многофакторной функцией и зависит от:

1) химической природы исходных соединений;

2) состава катализатора;

3) состояния катализатора (пленки, их толщина, однородность, шероховатость; порошки, их морфология и дисперсность, удельная поверхность);

4) вида носителей, подложек для катализатора (состав, структура, пористость, морфология и особенности удержания катализатора);

5) конструкции, размеров, материалов реакционной камеры, определяющих градиенты концентраций, температурных полей;

6) размеров образца катализатора (при использовании катализаторной пленки Mo–Fe/Al_2O_3 1×1 см УНТ из CH_4 не образуются, а на пленке размерами 1×15 см происходит рост «леса» УНТ);

7) положения подложки на пути газов в реакционной смеси;

8) скорости и концентрации газового потока исходного вещества, характер распределения его относительно катализатора;

9) технологических режимов пиролиза;

10) способов активирования пиролиза (термический, плазменный, лазерный, с помощью горячей нити, электромагнитный, сонохимический, фотохимический и т.д.).

Скорость роста УНТ варьирует в широких пределах 0.2 – 660 мкм·мин$^{-1}$. Рекордная скорость роста МУНТ была достигнута при пиролизе C_2H_2 – 6000 мкм·мин$^{-1}$ (лишь в первую секунду процесса). Следует отметить, что скорость роста УНТ имеет первый период быстрого роста, а затем длительный период медленного увеличения массы, так как обычный катализатор на носителе покрывается слоем продуктов пиролиза углеводородов и дезактивируется.

Введение в систему предшественников катализатора в виде летучих соединений, которые разлагаются с образованием каталитически активных веществ непосредственно в зоне реакции, в принципе позволяет избежать дезактивации и приблизить режим пиролиза к непрерывному.

Темплатный синтез – пиролиз на плоских и рельефных подложках позволяет получить ориентированные УНТ и структуры из УНТ (рис. 9.149). Для получения подобной структуры была предварительно подготовлена кремниевая подложка, а на ней литографическим методом расположили островки SiO_2. Поскольку диоксид кремния – хорошая подложка для железного катализатора в синтезах УНТ, то из газовой фазы ксилен/ферроцен ($C_8H_{10}/Fe(C_5H_5)_2$) на таких островках выросли «цветы» – наноструктуры из углеродных нанотрубок. Атомы железа в составе ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$ выполнили роль катализатора. Нанотрубчатые сростки – «цветы» состоят из многослойных трубок диаметром ~ 20 нм.

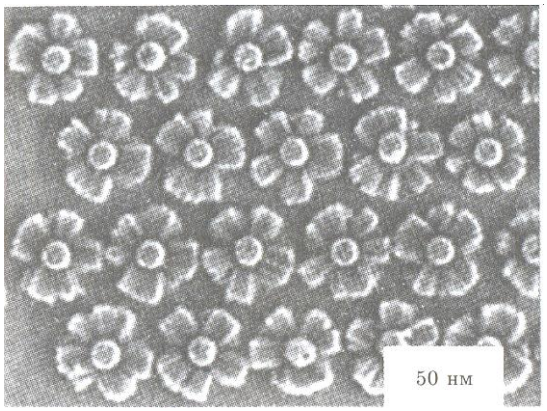


Рис. 9.149. Электронномикроскопический снимок углеродных нанотрубок на темплате – островках SiO_2

Ориентированная укладка УНТ возможна при проведении пиролиза в электрическом поле, при магнитной ориентации частиц катализатора, при направленном действии газового потока, при различной ориентации относительно вектора силы тяжести. Различные вариации синтеза позволяют регулировать морфологию УНТ: изогнутые, зигзагообразные, уложенные вдоль поверхности кремниевой подложки, сетки из пересекающихся ОУНТ.

Возможны и другие варианты пиролиза с получением УНТ.

При проведении дугового синтеза было замечено, что частицы катализаторов – карбиды сначала покрываются оболочкой из нескольких графитизированных слоев, которые

служат источником роста УНТ. Механизм образования таких форм (которые получили название «морской еж») состоит в образовании пересыщенных растворов углерода в металле или карбиде, последующем выделении углерода из этих растворов и «корневом» росте УНТ. Поэтому разработаны методы выращивания нанотрубок **разложением карбидов металлов.** «Морские ежи – УНТ» образовывались на частицах YC_2, LaC_2, GdC_2, Ni_3C, TiC и других карбидов.

Пиролиз органических веществ осуществляют даже **в гелевой матрице** при рекордно низких температурах – 273°С. Пиролиз о–дихлорбензола в условиях кавитации, вызванной ультразвуковым воздействием, также дает УНТ. Пиролиза газов эффективно проводить с «летучим» катализатором.

Пиролиз растворов ферроцена в толуоле в сверхкритических условиях при 600°С и давлении ~ 12.4 ГПа дает многослойные и однослойные нанотрубки.

Пиролитические варианты синтезас целью получения УНТ не требуют столь высоких температур**,** как возгонка, их проще масштабировать, ими удобнее управлять, с их помощью легче организовать непрерывные процессы, они более разнообразны [13, 138–140].

Хлорирование карбидов, например, SiC и TaC при 800 – 850°С также позволяет получить многослойные нанотрубки.

$$n\ SiC + 2n\ Cl_2 = C_{нт} + n\ SiCl_4$$

УНТ получают вмикроволновом разряде в установке для плазменного синтеза алмазных покрытий из смеси метана с водородом на подложке из железа или никеля. Синтез УНТ удается проводить в «классических» установках для химического осаждения алмазов из газовой фазы – в реакторах с горячей нитью.

Электролиз расплавов солей щелочных металлов с угольными электродами сопровождается сильной эрозией угольного катода и выпадением шлама, содержащего нанотрубки. Так из расплава LiCl при температурах выше 600°С в электролизере с угольным анодом и катодом происходит эрозия катода и появление шлама, который после охлаждения расплава отмывают водой и толуолом. Среди сфероидальных и полиэдрических частиц в этом шламе были обнаружены и многослойные (2-10 слоев) УНТ диаметром 2–10 нм. На выход УНТ влияют плотность тока, температура и природа используемых солей (LiCl, NaCl, KCl). Электролиз ведут прерывистым методом, так как накопление шлама может замыкать электроды.

Перспективны варианты пиролиза углеводородов в пламени и плазме, так как они просты и могут быть реализованы в непрерывном режиме. С помощью плазменных установок уже получают в промышленных масштабах алмазные покрытия.

Не исключены новые способы синтеза УНТ, например в плазмоструйных установках. Предполагается, что пиролитические методы будут перспективны и для получения УНТ из других неорганических соединений.

Методом стимулирования плазмой процесса химического осаждения из газовой фазы без катализатора при 250°С получена углеродная структура необычного вида – наностолбики. Высота столбиков порядка 300 нм, диаметр ≈ 50 нм, а расстояние между ними ≈ 30 нм (рис. 2.24).

9.5.7.5. Очистка и раскрытие нанотрубок

Для проведения исследований свойств УНТ и для практических применений необходимо иметь индивидуальные, однородные, не содержащие примесей, УНТ с открытыми концами. Обычно нанотрубки получаются в виде сростков, состоящих из УНТ разной длины, закрытых с одного конца «шапочками» и загрязненных примесями. Поэтому приемы очистки и раскрытия УНТ столь же важны, как и способы их синтеза.

В отличие от фуллеренов ни индивидуальные УНТ, ни их сростки не растворяются ни в одном растворителе**,** что осложняет проблему их очистки [13, 215]. Типичные примеси в УНТ – фуллерены, полиэдрические графитизированные частицы, аморфный углерод – обладают большей, чем УНТ, реакционной способностью, а некоторые из них (например,

фуллерены) растворяются в органических растворителях. Поэтому, примесные частицы можно отделить растворением в органических растворителях – толуоле, сероуглероде, а удаление частиц металлов – растворением в кислотах.

Участки УНТ с повышенной плотностью дефектов проявляют более высокую реакционную способность по сравнению с бездефектными УНТ. Это относится, прежде всего, к «шапочкам» на концах УНТ, которые помимо шестичленных содержат еще и пятичленные углеродные циклы с более активными атомами углерода. Повышенной активностью обладают и участки перегибов на боковых поверхностях изогнутых УНТ, поскольку перегибы невозможны без внедрения тех же пятичленных (положительная кривизна) и семичленных (отрицательная кривизна) углеродных циклов в сетку УНТ, состоящую из обычных шестичленных циклов. Повышенной реакционной способностью обладают также атомы краевых дислокаций УНТ (структура «рулона» или «папье-маше»), где сосредоточены «висячие связи», а также дефекты, возникающие при замещении атомов углерода атомами других элементов.

Химические способы раскрытия УНТ состоят вселективном окислении «шапочек» с помощью газов, расплавов и водных растворов. В качестве окислителей применяют O_2, воздух, CO_2 и кислородную плазму. Максимальная скорость окисления воздухом достигается у C_{60} при 420°С, у графита – при 645°С, у УНТ и наночастиц – при 695°С. Наиболее эффективно O_2 и воздух действуют при 650–750°С. После раскрытия УНТ их окисление замедляется, а окисление наночастиц продолжается до их полного удаления. Следует отметить, что для полного удаления примесных наночастиц требуется окислить более 99% исходного материала. Это вызвано тем, что окислению подвергаются не только «шапочки», но и боковые стенки УНТ, при этом многослойные УНТ утончаются, некоторые из них газифицируются полностью.

Окисление в водных растворах используют чаще для очистки однослойных УНТ. Обычно используют кипячение в (60–70%) HNO_3 с обратным холодильником. Одновременно происходит очистка от продуктов каталитического синтеза примесей металлов. Убыль массы полученного дуговым методом материала после 4,5 часов кипячения составила 2%, при этом открытыми оказались 80% УНТ. Кипячение 10 г исходного материала, полученного лазерным методом, в 1 л 2–3 М раствора HNO_3 в течение 45 ч привело к 70% потере массы.

Для очистки УНТ предложено использовать также физико-химические и механические приемы. Так исходные УНТ диспергируют в водных средах, стабилизируют дисперсии с помощью ПАВ и разделяют на фракции методом хроматографии в колонке со стеклянной насадкой, имеющей поры со средним диаметром 300 нм. Затем центрифугированием осаждают УНТ из различных фракций. При этом удаляются примеси и разделяются фракции УНТ разной длины. Известны механические варианты очистки УНТ – обработка ультразвуком, микрофильтрация и центрифугирование.

Используют **электрофоретическое разделение** и очистку УНТ в суспензии изопропилового спирта. При очистке проявляется способность индивидуальных УНТ образовывать сростки («канаты»). При некоторых режимах ультразвуковой обработки в кислотах сростки НТ принимают форму колец диаметром 0.25–0.55 мкм.

Важную роль играет отжиг УНТ при высоких температурах, который способствует устранению всевозможных дефектов.

Нанотрубки с разной хиральностью разделяют двумя способами: 1) выжиганием нанотрубок с металлическим типом проводимости приложением высокого напряжения и 2) ультрацентрифугированием сиспользованием ПАВ [202].

Развитие технологий получения углеродных нанотрубок идет по пути улучшения их качества и количества, создания новых структур и материалов на их основе.

9.5.8. Применение УНТ

Открытие углеродных и других нанотрубок явилось истоком развития новой области знания, нового научного направления – химии нанотрубчатых структур и материалов на их основе [13, 22, 130, 153, 173, 197, 198, 207, 221].

Одно из наиболее интересных свойств углеродных наноструктур связано с их аномально высокими механическими характеристиками. Поэтому эффективно использование нанотрубок и нановолокон для изготовления сверхпрочных материалов: тканей, пленок, бумаги и т.д. (рис. 9.150, 9.151).

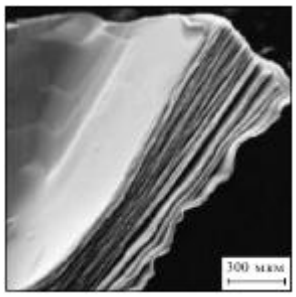


Рис. 9.150. Бакикнига из однослойных УНТ [39]

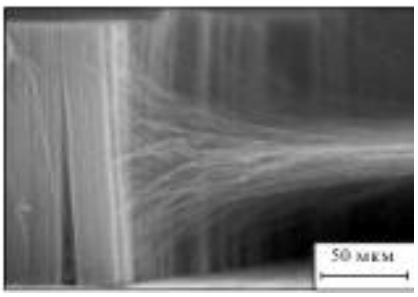


Рис. 9.151. Вытягивание ленты из леса УНТ [39]

Нанотрубка может использоваться как острие сканирующего туннельного или атомного силового микроскопов. Нанотрубка представляет собой идеальную иглу диаметром порядка нескольких атомов. Благодаря способности нанотрубки упруго складываться при механической нагрузке такое острие оказывается достаточно устойчивым по отношению к механическому разрушению. При этом его давление на исследуемую поверхность ограничено, что особенно важно при исследовании биологических объектов. С помощью нанотрубок, прикладывая определенное напряжение, можно «подхватывать» атомы или целые молекулы (глава 7) и переносить их с одного места на другое, например, формировать так называемый «квантовый загон» (рис. 7.6, 7.7).

УНТ сочетают химическую стабильность, выдающиеся механические свойства и большой диапазон электрических характеристик, поэтому являются идеальными элементами для создания **наноэлектромеханических систем** (НЭМС).

Например, принцип действия генератора механических колебаний основан на возможности обратимого продольного перемещения однослойных УНТ малого диаметра внутри трубок большего диаметра (рис. 9.152), либо определенных слоев в многослойных УНТ [130, 207]. Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия между слоями многослойной нанотрубки диаметром 4 нм при начальном продольном смещении на 330 нм составляет $\sim 10^{-20}$ Дж. В этом случае возвращающая сила равна 4.4 нН, а частота осцилляций составляет 0.15 ГГц.

Нанотрубки в зависимости от их строения могут проявлять свойства либо металла, либо полупроводника. Они проводят электрический ток почти без сопротивления. Если в обычных проводниках электроны «плывут», как простые суда, преодолевая сопротивление среды, то в нанотрубках они двигаются, как бы скользя по поверхности (физики называют это явление «баллистическим транспортом»). Раньше такое явление наблюдали только при температурах около абсолютного нуля, а нанотрубки проявляют его при комнатной температуре. Как полупроводники нанотрубки не требуют в отличие от кремния легирования, что должно упростить изготовление электронных приборов на их основе. Так диод (устройство с p-n-переходом) можно сделать, соединив между собой две нанотрубки различной геометрии (рис. 7.9). Электронные свойства нанотрубок можно целенаправленно изменять путем их заполнения другими веществами. На основе УНТ созданы элементы памяти, молекулярные переключатели, диоды, транзисторы и т.д.

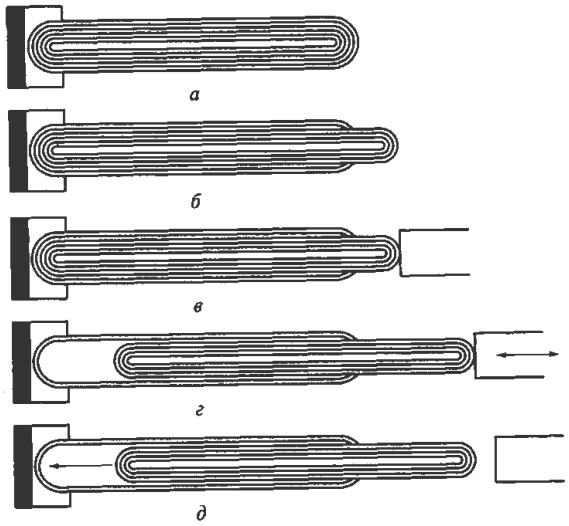


Рис. 9.152. Нанотрубчатые телескопические системы:
а – исходная нанотрубка; б – нанотрубка после удаления внешних слоев на вершине;
в – нанотрубка с манипулятором; г – обратимое перемещение внутренних слоев нанотрубки
относительно наружных, вызванное вращением манипулятора;
д – возврат внутренних слоев нанотрубки в исходное положение [130]

С использованием нанотрубок изготовливаются элементы молекулярного компьютера.

Очень важная область использования нанотрубок и нановолокон – создание **излучателей электронов, полевых эмиттеров**. УНТ обладают механической прочностью, электропроводностью, удобны при обработке и имеют заданную нанометровую волоконную структуру, выстроенную перпендикулярно поверхности электропроводной подложки, поэтому являются идеальным материалом для эмиттеров.

Особые оптические свойства УНТ позволяют использовать их в оптоэлектронике в качестве оптических ограничителей и оптических сенсоров, электролюминесцентных композитов.

Возможность заполнения УНТ газообразными и жидкими веществами является наиболее интересной особенностью этого нового класса объектов. Наряду с цеолитами возможно использовать УНТ в качестве каналов и устройств для **селективной транспортировки, разделения и очистки** газов.

Нанотрубки – идеальный материал **для безопасного хранения газов** во внутренних полостях. Нанотрубки удерживают водород даже при комнатной температуре [105]. «Связки» однослойных трубок представляют собой плотноупакованные треугольные решетки из параллельно уложенных цилиндров, расстояние между которыми составляет 0.34 нм, имеют повышенную аккумулирующую способность системы за счет возникающих в ней пустот. Полная доля аккумулируемого водорода в УНТ практически достигла 4 %. Использование наноцилиндров, углеродных волокон особой структуры позволит повысить этот предел до 7 % и будет экономически эффективнее известных вариантов.

УНТ обладают капиллярными свойствами, расплавленный свинец, например, просто засасывается трубками. Таким образом, УНТ можно использовать как контейнеры для перевозки химически и биологически активных веществ (белков, ядовитых веществ, компонентов топлива, расплавленных металлов). Концы УНТ можно «запаять» и безопасно транспортировать. Возможно, УНТ позволят решить проблему хранения радиоактивных отходов.

Газовые и жидкостные химические сенсоры (датчики) на основе УНТ расширяют возможности экспресс-анализа в экологии, энергетике, медицине и сельском хозяйстве [132–133].

Нанотрубки могут быть использованы в качестве и катализаторов, и носителей катализаторов химических реакций.

УНТ и нанорожки эффективны в качестве **электродных материалов** низкотемпературных топливных элементов.

УНТ и нанорожки используются как **суперконденсаторы**, молекулярные накопители. Запас энергии в конденсаторах с УНТ достигает 7 Вт·ч/кг, а плотность мощности – 30 кВт/кг.

УНТ можно использовать и как наполнители колонок газовых хроматографов. Нанобумага из УНТ и углеродных нановолокон может быть использована в качестве термостойких фильтров для молекулярного транспорта.

Практическое применение находят **композиционные материалы с УНТ** на основе полимеров, керамики, металлов и сплавов. Созданы термопластические и термоусадочные легковесные композиты, имеющие важное значение для авиации и космической техники. Тонкие полимерные пленки с ОУНТ эффективны для покрытия особо важных космических объектов, кузовов автомобилей, и др.

В медицине УНТ можно использовать для лечения заболеваний. Например, больному вводят нанотрубки, заполненные биологически активными веществами, и в определенном месте организма в нужный момент времени они вскрываются.

Биологи сумели ввести в полость нанотрубок небольшие протеины и молекулы ДНК. Это и метод получения катализаторов нового типа, и в перспективе способ доставки биологически активных молекул и лекарств к больным органам человека.

Нанотрубки в виде нанобумаги можно использовать для создания «**искусственных мускулов»**, которые при одинаковом объеме втрое сильнее биологических, не боятся высоких температур и многих химических реагентов. Их можно будет применять для протезирования органов и отдельных мышц. На их основе удастся сконструировать «руки» и «пальцы» роботов, работающих в условиях космического холода или 1000-градусной жары, в вакууме и в средах агрессивных жидкостей и газов [132].

Совершенно случайно учёными было найдено другое необычное применение нанотрубок: использование УНТ в качестве детонаторов для подрыва боезарядов.

Изготовлена пряжа из сверхдлинных нанотрубчатых пучков длиной до 30 см, ткань которой проявляет пуленепробиваемые свойства.

Недавно запатентован самый маленький термометр из углеродной нанотрубки, заполненной металлическим галлием.

Проблема прикладного использования УНТ в первую очередь зависит от стоимости нанотрубок в макроколичествах. Пока она значительно превышает стоимость золота.

Литература

1. Покропивный В.В., Ивановский А.Л. Новые наноформы углерода и нитрида бора // Успехи химии. – 2008. – Т.77, в.10. – С.899 – 934.

2. Хайманн Р.Б., Евсюков С.Е. Аллотропия углерода // Природа. – 2003. –№ 8. – С. 66–72.

3. Алмаз. Справочник / Под ред. Н.В. Новикова. Наук. Думка. – Киев: 1981, – 78с.

4. Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П. Алмаз, графит карбин – аллотропные формы углерода // Природа. – 1969.– № 5. – С. 37–44.

5. Бочвар. Д.А. Гальперн Е.Г. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s–икосаэдре и карбо– s–икосаэдре // Докл. АН СССР. – 1973. – Т.209, №3. – С. 610–612.

6. Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. – М.: Металлургия, 1990. – 336 с.

7. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Ляпин С.Г., Попова С.В., Волошин Р.Н., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Мельник Н.А. Новые кристаллические и аморфные модификации углерода, полученные из фуллерита при высоком давлении // Успехи физических наук. – 1997. – Т.167. – С.1019–1022.

8. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные наноматериалы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. –169с.

9. Беленков Е.А. Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Часть 1. Структура графанофуллеренов // Изв. Челяб. науч. центра. – 2002. – № 1. – С. 12–16.

10. Беленков Е.А. Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Часть 2. Структура графановых нанотрубок // Изв. Челяб. науч. центра. – 2002. – № 1. – С. 17–21.

12. Николаев А.В., Плахутин Б.Н. Фуллерен C_{60} как псевдоатом икосаэдрической симметрии // Успехи химии. – 2010. – Т.79, №9. – С.803– 811.

13. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. – М.: Университетская книга. Логос, 2006. – 376 с.

14. Li X., Zhang G, Bai X. et al. Highly conductind grapheme sheets and Langmuir–Blodgett films // Nature Nanotech. – 2008. V.3. – P. 538–542.

15. Berger C., Song Z., Li T. et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties end e route toward graphene-based nanoelectronics // J. Phys. Chem. – 2004. – V.108. – P.1912–1915.

16. Конюшая Ю.П. Открытия советских ученых. – М.: Московский рабочий, 1979. – 688с.

17. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Институт катализа, 1995. – 518с.

18. Кривенко А.Г., Комарова Н.С. Электрохимия наноструктурированного углерода // Успехи химии. – 2008. – Т.77, № 11. – С.995 – 1012.

19. Мурзашев А.И. Исследование углеродных наносистем в модели Хаббарда // ЖЭТФ, – 2009. – Т. 135, в.1. – С. 122–133.

20. Волков Г. Нано– и микрообъекты материаловедения // Наука в России. – 2008. – № 3 (165). – С.30–35.

21. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // Успехи химии. – 2007. – Т.76 В.4. – С.375–397.

22. Shenderova O.A., Zhirnov V.V. and Brenner D.W. Carbon Nanostruces // Critikal Reviews in Solid State and materials Sciences. – 2002. – V.27, n.3/4. – P 227–356.

23. Савватимский А.И. Плавление графита и жидкий углерод // Успехи физических наук. –2003. – Т.173, №12. – С. 1371–1379.

24. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. Еще раз об экспериментальном исследовании термических свойств углерода // Успехи физических наук. – 2003. – Т.173, №12. – С. 1389–1382.

25. Спицын Б.В., Алексенко А.В. Развитие работ по химической кристаллизации в ИФН РАН. Современные проблемы физической химии. – 1990. – С.350–367.

26. Федосеев Д.В., Дерягин Б.В., Варшавская И.Г., Семенова–Тяньшанская А.С. Кристаллизация алмазов. – М.: Наука. 1984. – 115 с.

27. Плесков Ю.В. Электрохимия алмаза. М.: Изд. УРСС. 2003. – 104 с.

28. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В., Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: «Наука», 1977. – 116 с.

29. Энциклопедия неорганических материалов. Главная редакция украинской советской энциклопедии. Киев. – 1977.– Т.1.– 840 с. Т. 2. – 814 с.

30. В.С. Урусов. Энергетическая кристаллохимия. М.: «Наука», 1975. – 335 с.

31. Екимов А.Е., Зотеев А., Боровиков Н.Ф. Спекание наночастиц алмаза в присутствии кобальта // Неорганические материалы. – 2009. – Т.45, №5. – С.545–548.

32. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е. Икосаэдрический алмаз // Физика и химия стекла. – 2006. – Т.32, №1. – С. 161–165.

33. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е., Юрьев Г.С. Строение наноалмазов // Физика и химия стекла. – 2006. – Т.32, №1. – С. 361–368.

34. Адаменко Н.А., Агафонова Г.В., Казуров А.В., Нгуен Н.Х. Формирование наноструктуры при взрывной обработке полимерных композиций // Нанотехнологии: наука и производство – 2008. – № 4. – С. 33–39.

35. Екимов Е., Бражкин В., Ляпин А. Нанокомпозиты на основе легких элементов // Наука в России. – 2008. – № 4 (166). –С. 27–29.

36. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокомпозитных покрытий // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, №1. – С.35–61.

37. Ивановский А.Л. Графеновые и графеноподобные материалы // Успехи химии. – 2012 г. – Т.80, в.7. – С.571–605.

38. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. Молекулярный дизайн, исследование структуры и свойств новых соединений фуллеренов // Успехи химии. – 2012 г. – Т.80, в.4. – С.336–367.

39. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // Успехи химии. – 2013 г. – Т.82, в.1. – С.27–48.

40. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – 2-е изд., испр. – М: Физматлит, – 2009. – 416с.

41. Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. Обзоры. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе // Изв. Академии наук, сер. хим. – 2005. – Т.54, №8. –С. 1699–1716.

42. Афанасов И.М., Шорникова О.Н., Власов И.И., Коган Е. В., Селезнев А.Н., Авдеев В.В. Пористые углеродные материалы на основе терморасширенного графита // Неорганические материалы. – 2009. – Т.45, № 2. – С. 171 – 175.

43. Philips R., Drabold D.A., Leonsky T., Adams G.B., Sankey O.F. Electronic structure of schwarzite // Phys. Rev.B. – V.46, N3. – P.1941–1943

44. Townsed S.J., Lenosky T.J., Muller D.A., Nichols C.S., Elser V. Negatively Curved Graphitic Sheet Model of Amorphous Carbon//Phys. Rev Lett. – V.69, N.6. – P.921–926.

45. Benedek G., Vahedi–Tafreshi H., Barborini E., Piseri E., Milani P., Ducati C., Robertson J. The structure of negatively curved spongy carbon //Diamond Relat. Mater. – 2003. – V.12. – P.768–773.

46. Zaakhidov A.A., Baughman R.H., Iqbal Z., Cui C.,Khaurulin I., Santas S.O., Marti J., Ralchenko V.G. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths // Science. – 1998. – V.282. – P.5390.

47. Barborini E., Piseri P., Milani P., Benedek G., Ducati C., Robertson J. Negatively curved spongy carbon // Appl.Phys. Lett. – 2002. – V.81. – P.3359–3361.

48. Terrones H., Terrones M., Lopez-Urias F., Rodriguez-Manzo J.A., Mackay A.L. Shape and complexity at the atomic scale: the case of layered nanomaterials //Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 2004. – V.362. – P.2039–2063.

49. Huang M.Z., Ching W. Y., & Lenosky T. Electronic properties of negative curvatyre periodic graphitic carbon surfaces // Phys. Rev. – 1993. – V. B 47. – p. 1593–1606.

50.Valencia F., Romero A.H., Hernandez E., Terrones M. &Terrones H. Theoretical characterization of several models nanophorous carbon // New J. Phys. – 2003. – V.5. – P. 123. (doi: 10.1088/ 1367–2633/5/1/123.)

51. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. – 328с.

52. Беленков А.Е. Шабиев Ф.К. Структура новых углеродных фаз из карбиновых наноколец // Кристаллография. – 2007. –Т. 52, № 2. – С. 359–364.

53. Henning Th. Carbon in the Universe // Science. – 1998. – V.282. – P.2204-

54. Terrones M., Terrones G., Terrones H. Structure, chirality and formation of gigant icosahedral fullerenes and spherical graphitic onions // Structural Chemistry. – 2002. – V.13, n.3/4. – P.373–384.

55. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2008. – 368с.

56. Novoselov K.S., Geim A.K., Jang D., Zang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science. – 2004. – V. 306. – P. 666–669.

57. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене // УФН – 2008. –Т.178, №7. – С. 776–780.

58. Гейм А.К. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену // Успехи физических наук. – 2011. –Т. 181, № 12. – С.1284–1298.

59. Новоселов К.С. Графен: материалы Флатландии // Успехи физических наук. – 2011. –Т. 181, № 12. – С.1299–1311.

60. Фальковский Л.А. Оптические свойства графена и полупроводников типа A_4B_6 // Успехи физических наук – 2008. –Т.178, №9.– С. 923–934.

61. Лозовик. Ю.Е., Меркулова С.П., Соколик А.А. Коллективные электронные явления в графене // Успехи физических наук. – 2008. –Т. 178, № 7. – С.757–776.

62. Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Ким С.-Дж., Федоров В.Е. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, в.2. – С. 784–804.

63. Елецкий А.В. Искандерова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // Успехи физических наук. – 2011. –Т. 181, № 3. – С.233–268.

64. Морозов С.В. Новые эффекты в графене с высокой подвижностью // Успехи физических наук. – 2012. – Т.182, в. 4. – С.437–442.

65. Сорокин П.Б., Чернозатонский Л. А. Полупроводниковые структуры на основе графена // Успехи физических наук. – 2013. – Т.183, в. 2. – С.113–132.

66. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии.– 2009. – Т.78, в. 9. – С. 867– 888.

67. Рутьков Е.В., Галль Н.Р. Графеновые ловушки для атомов Cs // Письма в ЖЭТФ. 2008. –Т. 88, в. 4. – С. 308–310.

68. Зимина Т. Графан – брат графена // Наука и жизнь. – 2009, № 4. – С.15.

69. Корнилов М.Ю. Пергидрографит, пергидроалмаз // Химия и жизнь. – 2008, № 6 –С. 48–51.

70. Бобринецкий И.И., Горшков К.В., Неволин В.К., Царик К.А. Формирование интегрированных наноразмерных графеновых структур при фокусированном ионном травлении // Российские нанотехнологии. – 2010. –Т.5, №5–6. – С. 66–70.

71. Разумов В.Ф. Графен – новый прорыв в области нанотехнологий // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, № 11–12. –С. 17–22.

72. Мир материалов и технологий. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника / Под ред. П. Мальцева. – М.: Техносфера, – 2006. – 152 с.

73. Энциклопедия неорганических материалов. – Киев: Главная редакция УСЭ. – 1977. – Т.1. – 840 с., Т.2. –813 с.

74. Okasaki T., Shinohara H. 5. Nano-Peapods Encapsulating Fullerenes. Springer. – 2005. – P. 133–150.

75. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., C_{60}: Buckminsterfullerene // Nature. – 1985. – V. 318, № 6042. – P. 162–163.

76. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. – 1990. – V. 347, № 6291. – P. 354–358.

77. Kroto H.W. Carbon onions introduce new flavour to fullerene studies //Nature. – 1992. – V.359. – P.670-673.

78. Henning Th. Carbon in the Universe //Science. – 1998. – V.282. – P.2204–2213.

79. Керл Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168, № 3. – С. 323–330.

80. Смолли Р.Е. Открывая фуллерены // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168, № 3. – С. 331–342.

81. Крото Г. Симметрия, космос, звезды и C_{60} // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168, № 3. – С. 343–358.

82. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. Учебное пособие. – М.: Изд.-во «Экзамен», 2005. – 688с.

83. Раков Э.Г. Материалы из углеродных нанотрубок. «Лес» // Успехи химии – 2013, – Т.82, в. 6 – С.538–566.

84. Соколов В.И., Станкевич И.В. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 5. – С. 455 –473.

85. Fowler P. W., Manolopoulos D.E. An Atlas of Fullerenes // Clarendon Press, Oxford, – 1995.

86. Соколов В.И. Проблема фуллеренов: химический аспект // Изв. Ан. Серия хим. – 1993. №1. – С. 10–20.

87. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е. Структурные превращения в углеродных наночастицах // Физика и химия стекла. – 2006. – Т.32, №5. – С.530 –535.

88. Balch A.L., Olmstead M.M. Reactions of Transition Metal Complexes with Fullerenes (C_{60}, C_{70}, etc.) end Related Materials // Chem. Rev. – 1998. – V.98, No. 6. – P. 2123–2165.

89. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // Успехи химических наук. – 1997. – Т. 167, № 7.– С. 751–774.

90. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. – 1991. – V. 354, № 6348. – P. 56–61.

91.Roger Moret. Structures, phase transitions and orientational properties of the C_{60} monomer end polymers // Acta Cryst. – 2005. – A**61**– P. 62–76.

92. Косаковская З. Я., Чернозатонский Л. А., ФёдоровЕ. А. Нановолоконная углеродная структура // Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Т.56, №1.– С. 26–30.

93. Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М, Стельмах В.Ф. Фуллерены и фуллереноподобные структуры – основа перспективных материалов // Инженерно-физический журнал. – 2001. – Т.74, № 6.

94. Суздалев И.П., Суздалев П.И. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, в.8.– С. 715 – 753.

95. Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation // Nature. – 1992. – V.359. – P. 707–709.

96. Ugarte D. Formation mechanism of quasi-spherical carbon particles induced by electron bombardment // Chem. Phys. Lett.– 1993. – V.207. – P. 473–479.

97. Пономарева И.В., Чернозатонский Л.А. Механизм трансформации углеродной луковицы в алмазоподобную структуру // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т.76, в.7. – С. 532–537.

98. Сидоров Л.Н. Молекулы, ионы и кластеры в газовой фазе // Соросовский Образовательный Журнал. – 2000. – Т.6, № 11 – С. 46–51.

99. Сидоров Л.Н. Газовые кластеры и фуллерены // Соросовский Образовательный Журнал. – 1998. – Т.6, № 3 – С. 65–71.

100. Сидоров Л.Н., Болталина О.В. От масс–анализа многоатомных кластеров углерода к сиетезу фуллеренпроизводных // Соросовский Образовательный Журнал. – 1997. – № 11 – С. 35–39.

101. Heymann D., Jenneskens L.W., Jehlicka H., Koper C., Vlietstra E. Terrestial and extraterrestial fullerenes // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2003. – V. 11, №4. – P. 333–370.

102. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. Закономерности молекулярного строения стабильных фуллеренов // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, в. 11. – С. 1094 – 1102.

103. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Арт А.А. Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения // Успехи химии.– 2014.– Т. 83, в. 3.– С 251–279.

104. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов // Соросовский Образовательный Журнал. – 1997. – № 1 – С. 92–99.

105. Андриевский Р.А. Водород в наноструктурах // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177, № 7. – С. 721–735.

106. Сидоров Л.Н., Болталина О.В. Эндоэдральные металлопроизводные и экзоэдральные фторпроизводные фуллеренов // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, в.7. – С. 611 – 640.

107. Юровская М.А. Методы получения производных фуллеренов C_{60} //Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 5. – С. 26 – 30.

108. Горюнов А.А., Овчинникова Н.С., Трушков И.В., Юровская М.А. Методы синтеза, строение и реакционная способность полигалоген[60]фуллеренов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, в. 4. – С. 323 –347.

109. Рейнов М.В., Юровская М.А. Образование [5,6]– [6,6]– открытых фуллероидных структур. Успехихимии. – 2007. – Т. 76, в. 8. – С. 768 –783.

110. Reed C.A., Bolskar R.D. Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations // Chem. Rev. – 2000. – V. 100, № 3. – P. 1075–1120.

111. Бражкин В.В., Ляпин А.Г. Превращения фуллерита при высоких давлениях и температурах // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166, № 8. – С .894–897.

112. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C_{60} end some related species // Chem. Phys. Lett.– 1986. – V. 128, № 5–6. – P. 501–503.

113. Saito S., Umemoto K., Louie S.G., Cohen M.L. Energetics and structural stability of Cs_3C_{60} // Solid State Communications. – 2004. – V.130. – P. 335–339.

114. Кареев И.Е., Бубнов В.П., Ягубский Э.Б. Синтез эндоэдральных ди– и монометаллофуллеренов $Y_2@C_{84}$, $Ce@C_{78}M@C_{82}$ (M = Y, Ce) // Изв. Ан. Серия хим. – 2008. – №11. – С. 2067–2071.

115. Конарев Д.В., Хасанов С.С., Лопатин Д.В., Родаев В.В., Любовская Р.Н. Комплексы Фуллеренов с дитиокарбаматами двухвалентных металлов: структура, магнитные свойства, фотопроводимость // Изв. Ан. Серия хим. – 2008. – №11. – С. 2072–2087.

116. Кытин В.Г., Булычев Б.М., Кречетов А.В., Кульбачинский В.А. Исследование парамагнитных центров в гетерофуллеридах $M_nM'_{3-n}C_{60}$ (M = K,Rb, Cs; M′ = Be, Mg, Ca, Ba; n = 1,2) // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т.53, №1. – С. 36–41.

117. Петренко Ю.М. Нанотехнологии и будущее медицины // Знание – сила. – 2006. – № 10. – С. 63–67.

118. Meleshko V.P. Stability of hollow spheroidal silicon clusters Si_n and Si_nH_n //J. Structural Chemistry. – 1999, №.1. – P. 16–22.

119. Tenne R. Fullerene-like materials and nanotubes from inorganic compounds with a layered (2D) structure // Colloid and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. –2002. – V. 208. – P. 83–92.

120. Tenne R. Inorganic nanotubes end fullerene-like nanoparticles // Nature Publishing Croup. –2006. –V.1, n.11. – P. 103–111.

121. Tenne R. Seifert G. Recent Progress in the Study of Inorganic Nanotubes end Fullerene-like Structures // Annu. Rev. Mater. Res. – 2009. – V.59. – P.387–411.

122. Thilgen C., Diederich F. Structural Aspects of Fullerene Chemistry – A Journey through Fullerene Chirality // Chem. Rev. – 2006. – V.106. – P. 5049–5135.

123. Насибулин А.Г., Шандаков С.Д., Мудимела П.Р., Кауппинен Е.И. Морфология и структура углеродных нанотрубок, синтезированных на железном катализаторе в присутствии монооксида углерода // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, № 3–4. – С.29–35.

124. Струц В.К., Петров А.В., Рябчиков А.И., Усов Ю.П. Осаждение фуллереновых пленок из абляционной плазмы, создаваемой при облучении графита мощными ионными пучками // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – т. 72. № 7 . – С. 999–1002.

125. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Кескинов В.А., Золотарев А.А. Синтез и идентификация фуллеренола $C_{70}(OH)_{12}$. Пятая всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург – Хилово, 24– 30 сентября 2012 г.) Тезисы докладов. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2012. – 316 с. С. 109.

126. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. Молекулярный дизайн, исследование структуры и свойств новых соединений фуллеренов // Успехи химии. – 2012 г. – Т.80, в.4. – С.336–367.

127. Кузнецов О.В., Пуликкатара М.Х., Лобо Р.Ф.М., Хабашеску В.Н. Солюбилизация углеродных наночастиц, нанотрубок, нанолуковиц и наноалмазов путем ковалентной функционализации сахарозой // Изв. АН. Серия хим. – 2010. – №8. – С. 1462–1472.

128. Гольдт И. Фуллерены [Электронный ресурс] // http://www.nanometer.ru.

129. Покропивный В.В., Покропивный А.В. Структура кубического графита – простой кубический фуллерит C_{24} // Физика твердого тела. –2004. – Т.46, в.2. – С.380–382.

130. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям. Серия. Мир материалов и технологий. Т.1,2, 3. 2010 г.

131 Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.:в 2 т./ – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – Т.1. – 480с. – Т.2. – 888с.

132. Клаг У.С., Каммингс М.Р. Мир биологии и медицины. Основы генетики. М: Техносфера, 2007. – 896с.

133. Биосенсоры: основы и приложения / Под ред. Э. Тернер, И. Карубе. Дж. Уилсон. – М.: Мир, 1992.

134. Химические сенсоры / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Научный мир. – 2000.

135. Rao C.N.R., Govindaraj A., Gundiah G., Vivekchand S.R.C. Nanotubes and nanowires // Chemical Engineering Science. – 2004. – V.59. – P. 4665–4671.

136. Неволин В.К., Петрик В.И., Строганов А.А., Чаплыгин Ю.А. Атомная структура нанотрубок из углеродной смеси высокой реакционной способности // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т.29, в.8. – С. 84–90.

137. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Петрик В.И., Чаплыгин Ю.А. Вольтамперные характеристики двухэлектродных элементов с углеродными нанотрубками // Микроэлектроника. – 2003. – №2. – С. 102–104.

138. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2000. – Т.69, в.1. – С. 41–59.

139. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII, №5. – С. 12–20.

140. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // Успехи химии. – 2007. –Т. 76, в. 1. – С. 3–26.

141. Oberlin A., Endo M., Koyama T. High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers // Carbon. – 1976. – V.14. – P.133–135.

142. Gibson J.A.E. Early nanotubes? // Nature. – 1992. – V.359. – P.369.

143. Радушкевич Л. В., Лушкинович В. М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // Журн. физ. химии. – 1952. – Т. 26, N1. – С.88–95.

144. Bacon R. Growth P.Structure and properties of graphite wiskers // J. Appl. Phys. – 1960. – V.31. – P.283–290.

145. Нестеренко А.М., Колесник Н.Ф., Ахматов Ю.С., Сухомлин В.И., Прилуцкий О.В. Особенности фазового состава и структуры продуктов взаимодействия NiO и Fe_2O_3 с окисью углерода// Металлы. – 1983. – N3. – С.12–17.

146. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon// Nature. – 1991. – V.354, N6348. – P.56–58.

147. Косаковская З. Я., Чернозатонский Л. А., Фёдоров Е. А.. Нановолоконная углеродная структура // Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Т.56. – С.26–30.

148. Ebbesen T.W., Ajajan P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotube // Nature. – 1992. – V.358. – P.220–222.

149. Корнилов. М.Ю. Нужен трубчатый углерод // Химия и жизнь. – 1985. – вып. 8.

150. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature. – 1993. – V.363. – P.603–605.

151. Bethune D.S., Kiang C.H., DeVries M.S., Gorman G., Savoy R., Beyers R. Cobalt–catalysed growth of carbon nanotubes with single –atomic-layer walls // Nature. – 1993. – V.363. – P.605–606.

152. Harris P.J.F., Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H. High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produsedby arc-evaporation // J. Chem. Soc. FaradayTrans. – 1994. – V.50. – P.2799–2802.

153. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. – 336с.

154. Amelinckx S., Zhang X. B., Bernaerts D., Zhang X. F., Ivanov V., Nagy, J. B. A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes // Science 1994. – V.265. – P.635–639.

155. Liu J., Dai H. J., Hafner J. H., Colbert D. T., Smalley R. E., Tans S. J., Dekker C. Fullerene crop circles // Nature. – 1997. – V.385. – P. 780–781.

156. Liu L., Guo G. Y., Jayanthi C. S., Wu S. Y. Colossal paramagnetic moments in metallic carbon nanotori // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V.88. – 217206.

157. Martel R., Shea H. R., Avouris P. 1999 Rings of single-walled carbon nanotubes // Nature. – 1999. – V.398. – P. 299.

158. Ihara S., Itoh S., Kitakami J. Toroidal forms of graphitic carbon // Phys. Rev. – 1993. – V.B47. – P.12 908–12 911.

159. Itoh S., Ihara, S., Kitakami J. Toroidal forms of carbon C_{360} // Phys. Rev. – 1993. – V.B47. – P. 1703–1704.

160. Lгopez-Urrıas F., Terrones M., Terrones H. Electronic properties of chiral carbon onions and complex nanostructures with novel morphologies // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V.381. – P. 683–690.

161. Peigney A., Laurent Ch., Flahaut E., Bacsa R. R. and Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes //Carbon. – 2001. – V. 39, № 4. – P. 507–514.

162.Remskr Maja, Mrzel Ales. Inorganic nanotubes: self-assembly and geometrical stabilization of new compounds // Vacuum. – 2003. - V. 71. – P. 177–183.

163. Запороцкова И.В. Нанотубулярные структуры: строение, свойства и перспективы // Нано– и микросистемная техника. – 2005. – № 10. – С. 7–18.

164. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Свойства и нанотехнологические применения нанотрубок // Успехи физических наук. – 2007. – Т.177, № 7.– С.786–799.

165. Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation // Nature. – 1992. – V.359. – P. 707–709.

166. Ugarte D. Formation mechanism of quasi-spherical carbon particles induced by electron bombardment // Chem. Phys. Lett.– 1993. – V.207. – P. 473–479.

167. Banhart F., Ajayan P. M. Carbon onions as nanoscopic cells for diamond formation // Nature. – 1996. – V.382. – P. 433–435.

168. Terrones M., Terrones H., Charlier J. C., Banhart F., Ajayan P. M. Coalescence of single-walled carbon nanotubes // Science. – 2000. – V.288. – P. 1226–1229.

169. Terrones M., Banhart F., Grobert N., Charlier J. C., Terrones H., Ajayan P. M. Molecular junctions by joining single-walled carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V.89. – N75505.

170. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Атомная структура и электронные свойства нанопиподов: изомеры эндоэдральных дititанофуллеренов $Ti_2@C_{80}$ в углеродных нанотрубках // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51, №9. – С. 1576–1585.

171. Luzzi D.E., Smith B.W. Carbon cage structures in single wall carbon nanotubes: a new class of materials // Carbon. – 2000 .– V.38.– P. 1751–1756.

172. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований./ Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С. и Аливисотоса П. – М.: Мир, 2002. – 292с.

173. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233–274.

174. Treasy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // Nature. – 1994. – V.381. – P. 678–680.

175. Чернозатонский Л.А., Пономарева И.В. Эффект слипания ветвей Y–соединения углеродных нанотрубок // Письма в ЖЭТФ. – 2003. – Т.78, в. 5. – С. 777–781.

176. Чернозатонский Л.А., Менон М., Астахова Т.Ю., Виноградов Д.А. Углеродные системы из полимеризованных нанотруб: кристаллическая и электронная структуры // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т.74, в. 9. – С. 523–527.

177. Котосонов А.С. Текстура и магнитная анизотропия углеродных нанотрубок в катодных осадках, полученных электродуговым способом // Письма в ЖТЭФ. – 1999. – Т.70, № 7. – С.76–80.

178. Berber S., Kwon Y.K., Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V.84. – P. 4613–4616.

179. Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // Успехи химии. –2002. –Т.71, в.3. – С. 203–224.

180. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d–металлов: синтез и моделирование // Успехи химии. – 2005. – Т.74, в.7. – С.651–682.

181. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // Успехи химии. – 2005. – Т.74, в.12. – С. 1163– 1174.

182. Волков В.Л., Захарова Г.С., Волкова Е.Г., Кузнецов М.В. Наностержни оксидов ванадия, легированного титаном // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51, в.6. – С. 917–921.

183. Ma R., Bando Y., Sato T., Kurashima K. Growth, Morphology, and Structure of Boron Nitride Nanotubes // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13, No. 9. – P 2965 – 2971.

184. Ma R., Golberg D., BandoY., Sasaki T. Synthesses and properties of B–C–N and B–N nanostructures // Philos. Trans.:Math., Phys.Engin. Sci. – 2004. – V.362, № 1823. – P. 2161–2186.

185. ГусевА.И., РемпельАА. Нанокристаллические материалы. М. Физматлит, 2001. – 224с.

186. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов.– Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 240с.

187. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Структурные дефекты и электронные свойства нанотрубок TiS_2 // Неорганические материалы. –2005. –Т. 41, № 10. –С.1266–1271.

188. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Замечательные качества углеродных нанотрубок // Природа. – 2004.– №5. – С. 1–12.

189. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки // Соросовский образовательный журнал.– 1999. – № 3. – С. 111– 115.

190. Endo M., Hayashi T., Kim Y.A., Terrones M., Dresselhaus M.S. Application of carbon nanotubes in the twenty-first century // Philos. Trans.: Math., Phys. Engin. Sci. – 2004. – V.362. – P .2223–2238.

191. Vostowsky O., Hirsch A. Heterofullerenes // Chem Rev. – 2006.– V.106. – P.5191–5207..

192. Ивановский А.Л. Моделирование нанотубулярных форм вещества // Успехи химии. –1999. – Т.68, в. 2. –С. 119–135.

193. Elliot J.A. et al. Collapse of SWNTs is diameter dependent // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V.92, №9. – P. 095501.

194. De Heer W.A., Poncharal P., Berger C., Gezo J., Song Z., Bettini J., Ugarte D. Liguid carbon, carbon-glass beads, and the cristallyzation of carbon nanotubes // Science. – 2005. – V.307. –P. 907–910.

195. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства и применения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293с.

196. Dai H., Rinzler A., Nikolaev P., ThessA., Colbert D., Smalley R.E.. Single wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionalition of carbon monoxide // Chem. Phys. Lett. – 1996. – V.260.– P. 471–475.

197. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. – 2004. – Т.174, № 11. – С.1191–1232.

198. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок. Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №3. – С.225–242.

199. Молодец А.М., Голышев А.А. Жуков А.Н., Мурадян В.Е., Писарев С.А., Шульга Ю.М., Фортов В.Е. Структурные и морфологические изменения углеродных нанотрубок, вызванные воздействием сильных ударных волн // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №11–12. – С.111– 117.

200. Демичева О.В., Мешков Г.Б., Синицина О.В., Томишко А.Г., Яминский И.В. Иглы на основе углеродных нанотрубок для сканирующей зондовой микроскопии // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №11–12. – С.118– 123.

201. Нгуен Мань Тыонг, Нгуен Чан Хунг, Иванов И.Г., Баронин И.В., Раков Э.Г. Получение катализаторов синтеза углеродных нанотрубок методом «мокрого сжигания» в непрерывно действующих аппаратах // Журнал прикладной химии. – 2009. –Т.82. в. 5. – С. 711–714.

202. Елисеев А.А., Харламова М.В., Чернышева М.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Кумсков А.С., Киселев Н.А. Способы получения и свойства одностенных углеродных нанотрубок, заполненных неорганическими соединениями // Успехи химии.– 2009. – Т.78, в. 9. – С. 901– 923.

203. Rao C.N.R., Govindaraj A., Gundiah G., Vivekchand S.R.C. Nanotubes and nanowires // Chemical Engineering Science. – 2004. – V.59. – P. 4665–4671.

204. Воробъева А.И. Электродные системы к углеродным нанотрубкам и методы их изготовления // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №3. – С.243–253.

205. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Свойства и нанотехнологические применения нанотрубок // Успехи физических наук. – 2007. – Т.177, № 7. – С. 786–800.

206. Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // Успехи химии. – 2002. – Т.71, в. 3. –С.203–224.

207. Ершова О.В., Лозовик Ю.Е., Попов А.М., Бубель О.Н., Кисляков Е.Ф. Поклонский Н.А., Книжник А.А., Лебедева И.В. Управление движением наноэлектромеханических систем на основе углеродных нанотрубок с помощью электрического поля // ЖЭТФ. – 2008. – Т.134,в. 4. – С.762–771.

208. Харламова М.В., Бржезинская М.М, Виноградов А.С., и др. Формирование и свойства одномерных нанокристаллов в каналах одностенных углеродных нанотрубок // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, № 9–10. – С.77–87.

209. Наноструктурированные материалы / Под ред. Р. Ханника, А. Хилл. – М.: Техносфера, – 2009.– 488 с.

210. Воробъева А.И. Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок. Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, № 3. – С. 265–288.

211. Неволин В.К., Петрик В.И., Строганов А.А., Чаплыгин Ю.А. Атомная структура нанотрубок из углеродной смеси высокой реакционной способности // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т.29, в.8. – С. 84–90.

212. Мурзашев А.И. Исследование углеродных наносистем в модели Хаббарда // ЖЭТФ, – 2009, Т. 135, в.1. С. 122–133.

213. Курбаков С.Д. Углеродные фазы, образующиеся при пиролизе газообразных углеводородов в реакционном объеме аппарата кипящего слоя // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, №1. – С.26–37.

214. Глухова О.Е., Торгашев Г.В., Буянова З.И. Синтез и исследование свойств бамбукоподобных углеродных нанотрубок // Нано– и микросистемная техника. – 2008. – №10. – С.12–16.

215. Кузнецов О.В., Пуликкатара М.Х., Лобо Р.Ф.М., Хабашеску В.Н. Солюбилизация углеродных наночастиц, нанотрубок, нанолуковиц и наноалмазов путем ковалентной функционализации сахарозой // Изв. АН. Серия хим. – 2010. – №8. – С. 1462–1472.

216. Бобринецкий И.Н., Елецкий А.В. Нанотрубки и родственные материалы: от науки к применению (по итогам XI Международной конференции по науке и применеию нанотрубок NanoTubes–2010, г. Монреаль, Канада) // Российские нанотехнологии. – 2010. –Т. 5, № 9–10. – С.15–16.

217. Алексеев Н.И., Гончаров В.Д., Чарыков Н.А. Механизм объединения малостенных углеродных нанотрубок в пучки и расчет областей существования различных типов нанотрубок в зависимости от температуры и размера каталитических частиц // Журнал физической химии. – 2010. – Т.84, №5. – С. 936–943.

218. Алексеев Н.И., Гончаров В.Д., Чарыков Н.А. Теоретические основы получения сверхдлинных углеродных нанотрубок // Журнал физической химии. – 2010. – Т.84, №5. – С. 944–951.

219. Покропивный В.В. Неуглеродные нанотрубки (обзор). III. Свойства и применение // Порошковая металлургия. – 2002. – № 3/4. – С. 13–27.

220. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н. Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов $(Mg, Fe, Co, Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 1. – С.60–78.

221. Ивановский А.Л., Еняшин А.Н. Графеноподобные нанокарбиды и нанонитриды переходных металлов // Успехи химии. – 2013. –Т.82, № 8. – С.735–746.

Глава 10.
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В химии известна огромная область наноразмерных объектов – больших молекул, отличающихся особым поведением и особыми свойствами – супрамолекул. [1–74]. Супрамолекулярные системы являются мостом между неживой и живой материей, они предшественники биологических систем [47].

По определению одного из выдающихся основателей этой науки Ж.–М. Лена [1, 2] «супрамолекулярная химия – это химия за пределами молекулы». По его образному выражению, это химия межмолекулярной связи, подобно тому, как молекулярная химия – это химия ковалентной связи. Супрамолекулярная химия – междисциплинарная область науки, охватывающая химические, физические и биологические структуры, организованные с помощью молекулярных (не ковалентных) связывающих взаимодействий. Как отмечает Лен, «общей нитью всех областей супрамолекулярной химии является информация, записанная в структурных и временных особенностях молекул и супермолекул» [57–61].

Основная цель супрамолекулярной химии – **разработка способов синтеза самоорганизующихся систем для получения больших молекул или молекулярных группировок** – супермолекулярных структур и устройств для различных областей науки и техники. Синтез множества супрамолекулярных структур химики проводят путем подражания *(mimic*) природным, более сложным биологическим объектам.

Основной концептуальной идеей супрамолекулярных технологий является создание заданных объектов из отдельных блоков или молекул нанометрового масштаба.

10.1. Основные понятия и закономерности в супрамолекулярной химии

Супрамолекулярная химия – химия молекулярных ансамблей и межмолекулярных взаимодействий [1–74]. Их поведение описывается всеобщими химическими законами и принципами (глава 5), некоторые из них особенно важны для дизайна супрамолекулярных соединений.

В основе супрамолекулярной химии лежат три исторических концепции:

1) постулат П. Эрлиха (1906 г.) – **«тела не действуют, если они не соединены»;**

2) постулат Э. Фишера (1894 г.) – связывание должно быть **селективным**;

3) селективное связывание возможно, если имеется **химическое сродство** между хозяином и гостем (это положение есть обобщение теории координационных соединений А. Вернера, 1884 г.).

В супрамолекулярной химии действуют основные принципы формирования супермолекул:

– **самоорганизация** структурных элементов;

– **комплементарность** и **предорганизация,** обусловленные внутренними управляющими параметрами, самоорганизующихся межмолекулярных химических систем;

– **селективность**;

– **синергетический принцип**;

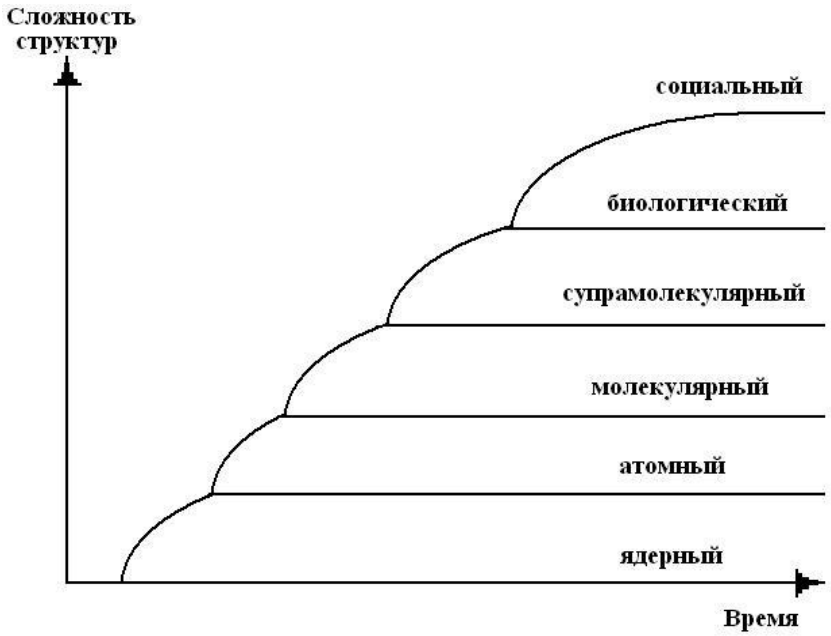
– **распознавание** взаимодействующих элементов системы на атомно–молекулярном уровне путем взаимного обмена и самосогласования информации;

– **обмен** с окружающей средой **энергией и информацией***;*

– **упорядочение** супрамолекулярных структур, характеризуемое тремя особенностями: возможностью образования множественных новых структур того же порядка размеров, образованием иерархических микроструктур дальнего порядка, динамичностью сформировавшихся структур;

– относительная **устойчивость** самоорганизованных систем.

Супрамолекулярные системы являются высшей точкой предбиологической эволюции материи. Свойства супрамолекулярных систем (комплементарность, селективность, молекулярное узнавание, накопление информации) передаются биологическим объектам как свойства материи предыдущего уровня организации (схема). На этой схеме показана эволюция материи на различных структурных уровнях ее организации.



В супрамолекулярной химии принято рассматривать молекулу – «**хозяина**», связывающую молекулу – «**гостя**» с образованием комплекса «**хозяин–гость**», т.е. супрамолекулу. «Хозяин» – молекулярное образование со **сходящимися центрами связывания.** «Гость» – катион, анион, химический радикал или более сложная частица, обладающая **расходящимися центрами связывания.** Далее эти понятия будем использовать в указанном смысле, но без кавычек.

Высокая структурная организация супрамолекулярных структур обычно реализуется только посредством многочисленных связывающих центров. К супрамолекулярным соединениям относят комплексные соединения; они состоят из центрального атома или иона (комплексообразователя) и присоединенных к нему лигандов. Можно сказать, что комплексные соединения есть супрамолекулярные соединения с более простой структурой.

Основные процессы образования супрамолекулярных ансамблей – это самоорганизация и самосборка; это процессы, предоставляющие возможность молекулярным компонентам самопроизвольно объединяться строго определенным путем [5, 7, 57–61].

Самоорганизация – процесс спонтанного или самопризвольного структурообразования в любых сложных многокомпонентных системах.

Молекулярная самосборка включает образование ковалентных связей при образовании молекул из атомов, ионов или химических радикалов. Она, как правило, необратима, так как образующиеся мономолекулы очень прочные. Молекулярная самосборка является основным процессом образования неорганических и органических молекул.

Супрамолекулярная самосборка – обратимая спонтанная ассоциация молекул посредством слабых **межмолекулярных взаимодействий**. Обратимость супрамолекулярной самосборки – важное свойство химических систем формировать наиболее энергетически выгодные структуры, обеспечивающие возможность самоисправления дефектов (как в биологических системах). Самоорганизация и самосборка молекул в супрамолекулярные структуры осуществляется посредством невалентных межмолекулярных взаимодействий: координационных и водородных связей, электостатических, ван-дер-ваальсовых, гидрофобных и других взаимодействий.

Межмолекулярные взаимодействия обычно на 1–2 порядка слабее ковалентных связей, так что супрамолекулярные ассоциаты термодинамически менее стабильны, кинетически более лабильны и динамически более гибки, чем обычные молекулы. Их структура может быть легко изменена или разрушена внешними воздействиями: изменением температуры, концентрации каких-либо веществ, облучением, замещением одного из компонентов другим и т. д.

Следует отметить возможность **управляемости** процессов самосборки, возможность **многократного использования** реагентов (при небольших повреждениях супрамолекулярные ансамбли легко восстанавливаются, достраивая свою структуру до термодинамически более выгодной).

Темплатный эффект в синтезе супрамолекулярных структур проявляется благодаря привлечению «вспомогательных» частиц темплатов, а самосборка может происходить и без них. Термин «темплат» произошел от английского слова «template», означающего «шаблон», «образец», «модель», а соответствующее понятие «темплатный метод» описывает создание чего-либо по строго заданному шаблону. Поэтому темплатный эффект следует рассматривать как отдельную стадию самосборки. В роли темплатов выступают катионы щелочных, щелочноземельных, d– и f–элементов, многие поверхностные структуры.

При описании супрамолекулярных структур следует различать такие понятия как конфигурация и конформация.

Конфигурация молекул – пространственное расположение заместителей вокруг стерических центров (двойной связи, цикла или элемента хиральности). Конфигурация не отражает пространственной формы молекулы в целом; при одинаковой конфигурации молекула может иметь множество конформаций.

Конформация – различные пространственные формы молекулы, возникающие при изменении относительной ориентации отдельных ее частей в результате внутреннего вращения атомов или групп атомов относительно простых связей, изгиба связей и др. При этом стехиометрическая конфигурация молекулы остается неизменной. Каждой конформации соответствует определенная энергия. Так две молекулы этана могут различаться по конформации. Если смотреть на молекулу вдоль линии двойной связи, то одна конформация «заслоненная» – один атом водорода напротив другого, ей соответствует максимумом энергии, а другая конформация «шахматная – один атом водорода между другими, ей соответствует минимумом энергии. Если для молекулы возможно существование несколько конформаций, которым соответствуют минимумы энергии, то такие конформации называют **конформационными изомерами** или **конформерами**. Для молекулы циклогексана такими изомерами при сохранении тетраэдрических валентных углов будут конформации типа кресла и ванны, скрученной ванны, твист формы.

10.2. Дизайн супрамолекулярных структур

Известный дизайнер Р. Бакмистер Фуллер высказал мысль: «Когда вы и я говорим о дизайне, то мы невольно думаем о нем как событии интеллектуальной концептуализации, в котором сначала проводится анализ и выборка множества элементов, а затем их организация в избранном направлении» (Цит. по [5]).

Трудно удержаться от восхищения воображением и искусством химиков, которые смогли спроектировать и получить огромное разнообразие молекул необычной формы. В дополнение к хорошо известным объектам, таким как нитевидные молекулы (линейные полимеры), сетки (сшитые полимеры), кольца (циклические структуры), треугольники (циклопропаны и эпоксиды), четырехугольники (циклобутаны и циклобутадиены), был синтезирован целый ряд новых типов структур: полиэдраны (каркасные системы), цепи (катенаны), пустотелые сферы, древовидные молекулы и т.д. Углерод и углеродсодержащие фрагменты послужили строительными блоками для создания молекулярных конструкций, привлекательных как эстетически, так и с научной точки зрения.

10.2.1. Молекулярный дизайн

Под термином «молекулярный дизайн» химики понимают [5, 7, 34–35, 57–61, 71, 74]:

1) структурно-ориентированный дизайн – создание молекул с необычными структурными характеристиками – платоновы углеводороды (тетаэдран C_4H_4, кубан C_8H_8, додекаэдран $C_{20}H_{20}$), катенаны, ротаксаны, узлы, фуллерены, древовидные молекулы, арборолы и др.;

2) функционально-ориентированный дизайн – синтез соединений, обладающих набором четко определенных, заранее заданных свойств, например, молекулярные провода и переключатели, а также другие элементы молекулярных компьютеров, машин и механизмов и т.д.

Стратегия молекулярного дизайна предполагает глубокое понимание существа задачи, изучение молекулярных механизмов целевой функции вещества, систематическое накопление знаний о связи структуры молекулы с изучаемыми свойствами и проектирование целевого соединения с рациональным учетом всего объема полученной информации и использование всего доступного химику воображения и интуиции [5, 7, 28].

Предваряя дизайн супрамолекулярных ансамблей, следует отметить, что многие молекулы-лиганды представляют собой органические соединения, требующие специфической стратегии синтеза.

В разработке стратегии синтеза используют два подхода: 1) задано исходное соединение и требуется найти пути перехода от него к целевому продукту; 2) если выбор исходных соединений произволен и ограничен лишь их доступностью, то необходимо провести анализ структуры целевого соединения для нахождения пути его синтеза из доступных соединений. На практике зачастую используют элементы обоих подходов.

Основу дизайна самособирающихся супрамолекулярных ансамблей составляют представления о направленных взаимодействиях различных видов: ковалентных, донорно-акцепторных, водородных, ион-дипольных, диполь-дипольных и др.

Тип синтезируемых супрамолекулярных структур предсказуем и контролируется природой исходных строительных блоков. Информация о строении, свойствах и структурах многих соединений (строительных блоков) представлена в Кембриджском банке структурных данных (CambridgeStructuralDatabase, CSD) и Брукхевенском банке данных по белкам (BrookhavenProteinDataBank, BPDB) [7, 28, 52, 74]. На 2000 г. эта база данных содержала сведения о ~ 200 000 структур, а в 2010 г. – уже более чем 0.5 млн. структур.

Конструирование супрамолекулярных структур осуществляется с учетом следующих положений [1, 2, 7].

1) Если хозяина выбирать как компонент, состоящий из сходящихся связывающих центров, способных к захвату, а гость обладает расходящимися связывающими центрами, то образуется дискретная частица (мономерный комплекс «хозяин–гость»). Если же сходящиеся центры хозяина не могут окружить гостя, то образуется дискретный агрегат большего размера, в который гость будет включен. Если используется хозяин с расходящимися центрами связывания, то дискретный комплекс может образовываться лишь при трансформации металлоцентра-гостя в сходящийся центр. Следует отметить, что дискретные вещества образуются любой комплементарной сходящейся/расходящейся парой взаимодействующих веществ.

2) Если два строительных блока имеют расходящиеся центры связывания, то тогда они образуют полимеры.

3) Синтез трехмерных самособирающихся капсул для капсулирования гостей большого размера (или для нескольких гостей, например, лекарств) возможен из экзо–бидентантных лигандов. При этом лиганды должны обладать как минимум следующими свойствами: а) достаточной растворимостью в воде, б) содержать амидные или арильные кольца, в) иметь расходящиеся активные центры связывания.

4**)** Самосборкой полидентантных мостиковых лигандов типа «жесткий стержень» возможно конструирование разнообразных реечных, лестничных и решеточных структур (рис. 10.1 –10.18)

10.2.2. Компьютерный дизайн

В последние годы развитие ЭВМ и мощного программного обеспечения привели к появлению компьютерного молекулярного дизайна [52, 55, 65, 74]. Компьютерное моделирование химических структур, реакций и свойств сформировалось на стыке прикладной вычислительной математики, теоретической химии и физики. Пройдя довольно длительную историю развития, компьютерная химия позволяет надежно рассчитывать особенности строения микромира на молекулярном уровне. Она позволяет с достаточно высокой степенью достоверности производить численный прогноз: а) возможности и вероятности существования различных молекул и молекулярных систем, б) состава, строения, распределения электронной плотности внутри молекул, в) наиболее эффективных путях протекания реакций. Компьютерный молекулярный дизайн стал доступным инструментом для исследователей и зачастую предшествует экспериментальному этапу исследований.

В 2013 году А. Карплус, А. Уоршел, М. Левитт получили Нобелевскую премию «за развитие моделей комплексных химических систем». Разработанные ими методы позволяют проектировать и моделировать всевозможные химические реакции с участием как простейших (с малым числом атомов), так и очень сложных молекул (белки, углеводы, ДНК и РНК). Разработанные компьютерные модели позволяют с точностью до миллисекунды описать широкий спектр химических процессов в неорганической, органической и биохимической науках [55].

Основные направления компьютерного дизайна:

– создание принципиально новых компьютерных программ поиска и отбора новых нужных и полезных материалов;

– количественный анализ связи структура-активность для широкого набора физиологически активных веществ;

Достоверность прогнозов соединений и их свойств составляет 80–90%. Компьютерное моделирование в несколько раз быстрее, чем сам химический эксперимент. Так синтез супрамолекул катенанов, ротаксанов и молекулярных узлов разрабатывался десятилетиями, а их компьютерный дизайн протекает за минуты, часы… Методы компьютерного моделирования получили столь быстрое распространение, что современный исследователь– химик уже не может ограничиться лишь традиционными химическими знаниями и экспериментами, параллельно или предварительно проводится проектирование и моделирование химических систем.

10.3. Синтез супрамолекулярных структур

10.3.1. Синтез дендримеров

Дендримеры (рис. 4.12–14, 5.48–50, 8.3–8.5, 10.1–10.2) относятся к классу полимерных соединений, молекулы которых имеют большое число разветвлений (глава 4.5). Дендримеры можно уподобить сферам с внутренней «арматурой» [5, 7, 25, 67].

Каждый элементарный акт роста молекулы дендримера сопровождается увеличением числа разветвлений. Синтезированы моно-, ди-, три- и тетрадендроны. Благодаря соприкасающимся «ветвям» разветвленной молекулы, образуются внутренние полости, каналы и поры, в которых могут находиться различные небольшие молекулы, химически не связанные с дендримером.

Синтез дендримеров ведут двумя способами. В первом методе рост молекулы начинается из центра и происходит радиально по направлению к периферии. Так, каждое ветвление, наращивание сферических слоев в точках бифуркации (ветвления) увеличивает радиус полиаминаминового дендримера примерно на 1.3 нм. Каждое ветвление называют поколением (G.1, G.2 и т.д.). Такой процесс ветвления повторяют до тех пор, пока не замкнется почти сферическая система, поверхность которой покрыта концевыми группами, а внутренний объем заполнен межузловыми звеньями, соединяющими точки ветвления и

первичные ветви с центром. Если после ветвления число концевых групп удваивается, то непрерывное умножение называют дивергентным ростом, а процесс – **дивергентным синтезом**. Каждый главный ветвящийся комплекс, выходящий из ядра, называется клином. Так, например, дендример амилопектина имеет два клина (ветвление с образованием двух ветвей, рис. 10.1).

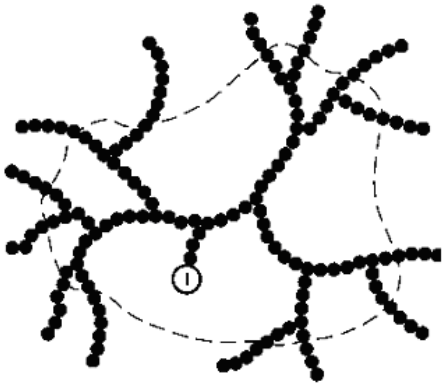


Рис. 10.1. Дендритоподобные разветвления в макромолекуле амилопектина. Пунктиром выделена область ядра [25]

Рост ветвей макромолекулы во всех направлениях равновероятен. Поэтому после 3-4 генераций ветвлений она принимает близкую к сферической форму (рис. 10.2). В результате, с увеличением молекулярной массы таких соединений изменяются форма и жесткость молекул, что, как правило, сопровождается изменением физико-химических свойств дендримеров, таких как характеристическая вязкость, растворимость, плотность и др. Основными параметрами, определяющими строение и размер макромолекул дендримера, являются индекс ветвления ядра (то есть число дендронов, растущих из ядра макромолекулы), индекс ветвления звеньев – число ветвей, образуемых каждой повторяющейся единицей и число генераций (рис. 4.12).

Во втором методе синтеза дендримеров рост молекулы начинается с синтеза периферических фрагментов с последующим формированием дендримерной молекулы. Это так называемый **ковергентный синтез**. Таким образом, типичный дендример состоит из центрального ствола плюс два, три или более клиньев, каждый из которых заканчивается внешней областью или периферией из концевых групп.

Процесс роста дендримера, приводящий к окончательному расположению концевых групп, подобен процессам самосборки. Чтобы получить функционально полезную молекулу, процесс ветвления (или бифуркации) может быть завершен после нескольких итераций с таким расчетом, чтобы наперед заданные концевые группы обеспечили определенные свойства. Впоследствии они могут служить местами для присоединения других функциональных групп, например, катализаторов, молекулярных переключателей или светочувствительных хромофоров.

Природными дендримерами являются резервные полисахариды (гликоген), амилопектин (компонент крахмала), декстраны (растворимый ламинаран), служащие для депонирования глюкозы у животных, растений, бактерий и бурых водорослей соответственно, они построены как нерегулярные древовидные структуры из низкомолекулярных остатков D-глюкопироназы. Эти биополимеры имеют глобулярную форму и содержат огромное число невосстанавливающих концов, одновременно доступных для атаки гидролитическими ферментами, поэтому их ферментативный гидролиз, ведущий к освобождению глюкозы, протекает с высокой скоростью. Эта особенность гидролиза критически важна в стрессовых ситуациях, когда организму необходима мгновенная мобилизация энергетических ресурсов.

В полости могут вводиться различные лекарственные препараты, что позволяет обеспечивать их длительное лечебное действие. Дендримеры могут также удерживать вещества с радиоактивной меткой, что можно применить для диагностики различных заболе-

ваний. Открывается много и других возможностей применения в биологии, медицине, фармакологии и косметике.

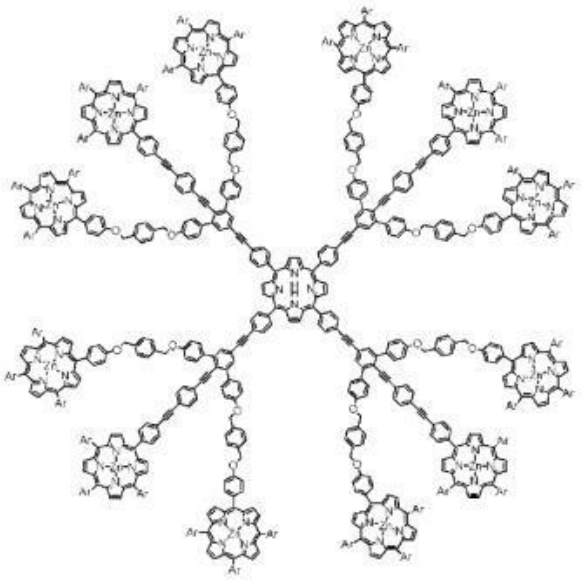


Рис. 10.2. Супрамолекулярный дендример с порфиринами [7]

Высокая степень функциональности создает возможности для дальнейших превращений молекул дендримеров, к конструированию новых наноразмерных структур (рис. 4.14, 4.31, 8.3–8.5, 10.2), модификации поверхности макромолекул с целью придания им ярко выраженных лиофобных и лиофильных свойств.

10.3.2. Ферроцен

Одними из важнейших синтезированных супрамолекулярных ансамблей явились ферроцены и хромоцен, например, [бис(пентациклодиенил)железо] – соединение железа с двумя плоскопараллельно координированными молекулами циклопентадиена (рис. 10.3). Открытие ферроценов (П.Л. Посон, 1951 г.) положило начало бурному развитию химии π-комплексных соединений переходных металлов [5, 7, 38].

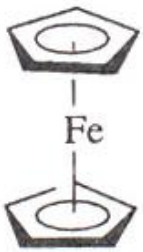


Рис. 10.3. Ферроцен – [бис(пентациклодиенил)железо] [7]

Получается ферроцен по реакции взаимодействия $FeCl_3$ с циклопентадиеном в присутствии диэтиламина. Ферроцен используют как термостабилизатор полиэтилена и диеновых каучуков, а также при синтезе лекарств.

10.3.3. Каликс[n]арены

Особое место среди самоорганизующихся супрамолекулярных систем занимают каликс[n]арены, благодаря их способности к селективному комплексообразованию, переносу заряда и каталитическим свойствам (рис. 10.4). Эти циклические продукты конденсации фенолов с альдегидами впервые были получены еще в 1872 г. Байером, затем в 1940–50 г. Э.К.Т. Цинке и К.В. Циглером [7]. Каликсарены (циклические структуры, чашеобразные кратеры) образуются при конденсации *пара*–замещенного фенола с формальдеги-

дом методом высокого разбавления; число в квадратных скобках обозначает число фенольных групп в супрамолекуле.

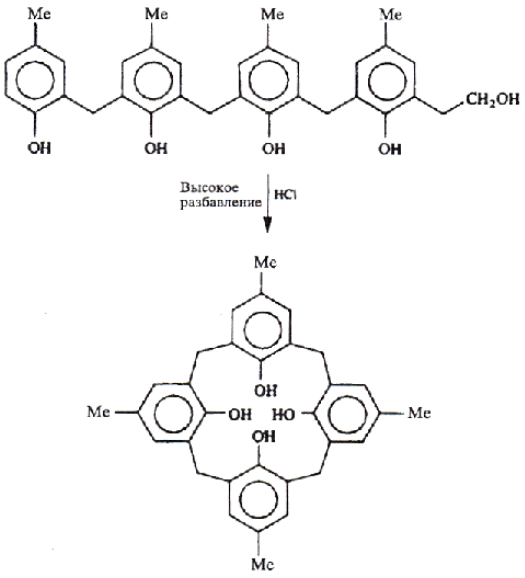


Рис. 10.4. Циклизация *пара*–метильного производного с образованием n–металкаликс[4]арена [7]

Для получения каликс-аренов и других сложных макроциклических структур использовали метод высокого разбавления. Сущность метода заключается в том, что в разбавленных растворах образование циклических структур путем внутримолекулярной реакции (один конец молекулы замыкается на себя) происходит вероятнее и быстрее, чем межмолекулярное образование полимера, требующее столкновений между двумя и более молекулами реагентов.

При высоком разбавлении резко уменьшается вероятность межмолекулярных столкновений и соответственно подавляется образование олигомерных продуктов. В то же время скорость внутримолекулярной реакции не зависит от концентрации субстрата, которая в общем не может повлиять на вероятность встречи двух концов одной и той же молекулы.

Большое разбавление достигается медленным капанием реагентов из двух резервуаров и смешиванием их в большом объеме раствора. При высоком разбавлении сложные молекулы относительно медленно ориентируются друг относительно друга для образования макроциклических, макробициклических и других наноструктур. Таким образом, синтез макроцилических супрамолекулярных структур происходит как конкуренция избирательных внутримолекулярных (происходящих с усложнением структуры молекул) и межмолекулярных (происходящих с увеличением размеров молекул) слабых взаимодействий. Процесс молекулярного узнавания осуществляется методом многочисленных проб и ошибок, продолжителен во времени. Взаимодействие малых количеств реагирующих веществ в большом объеме растворителя проводят в отсутствие темплатов или катализаторов.

Метод не позволяет получать большое количество вещества и часто включает много стадий, метод продолжительный и трудоемкий. Более успешный подход основан на принципе двойной активации по обоим концам циклируемого субстрата. При этом выход макроциклов с числом n = 10 – 14 достигает 52 %.

10.3.4. Краун–эфиры

В 1962–1967 годах Ч. Педерсен [3] впервые синтезировал краун-эфиры (от англ. crown – корона) – макроциклические молекулы, содержащие несколько атомов кислорода, связанных мостиками $–CH_2–CH_2–$, охватывающих коронообразным кольцом катионы металла (рис. 10.5).

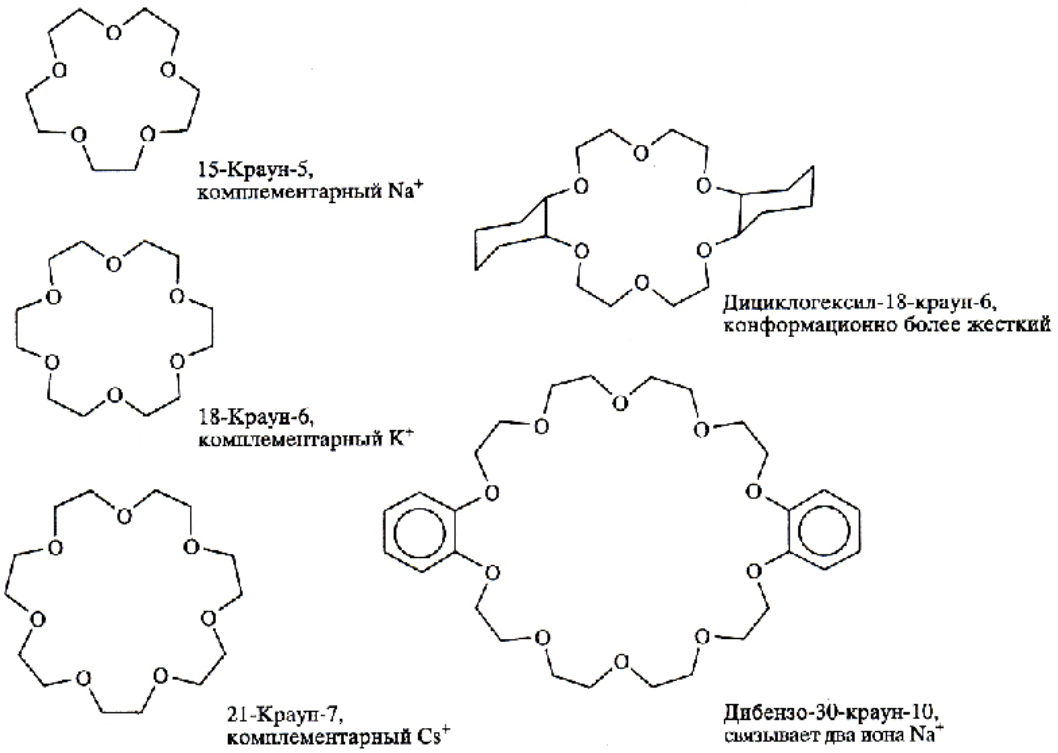


Рис. 10.5. Наиболее распространенные краун–эфиры [7]

Первоначально их молекулярный дизайн основывался на упрощенном представлении о том, что главным фактором, определяющим селективность связывания катиона данного радиуса, является размер внутренней полости. Позже пришло осознание того факта, что истинные размеры полости могут варьировать из-за конформационной подвижности, гибкости макроцикла. Это позволяет обеспечить индуцированное соответствие геометрии полидентантного лиганда пространственным требованиям связываемого иона.

Открытие краун-эфиров способствовало пониманию одной из фундаментальных молекулярно-биологических проблем – проблемы молекулярного узнавания. Открытие Педерсеном краун-эфиров и концепция макроциклического связывания положила начало развитию молекулярного дизайна в нескольких стратегических направлениях, например, комплексонов, используемых для растворения неорганических соединений и катализаторов в обычных органических растворителях, а так же способных давать комплексы с катионами различных размеров [3, 7, 21, 22].

Катионы металла внутри цикла удерживаются электростатическим притяжением кислородных атомов, электронные пары которых ориентированы внутрь. Множественные водородные связи идеальны для самосборки закрытых сферических структур и капсул благодаря своей относительно слабой, но направленной природе.

10.3.5. Молекулы «контейнеры»

В начале 1980 годов Д. Крам [4] синтезировал молекулы «контейнеры» – сферанды или «кавитанды» (от англ. «cavity» – полость, рис. 10.6, 10.7). Внутримолекулярные полости кавитандов селективны по отношению к катионам щелочных металлов (рис. 5.22). Изображенная на рисунке 10.6 схема молекулы «хозяина» содержит шесть связанных по метаположениям ароматических ядер, расположенных во внешней части и несущих шесть кислородные центров, ориентированные внутрь молекулы, которые представляют собой сходящиеся центры связывания. Такое расположение донорных центров особенно благоприятно для образования комплексов с неорганическими катионами подходящих размеров.

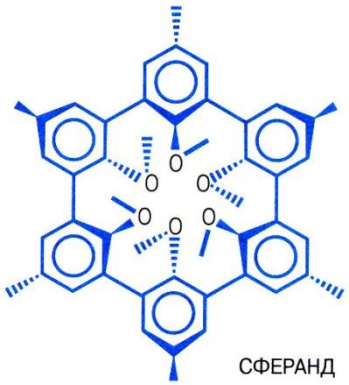


Рис. 10. 6. Супрамолекула сферанда [7]

Размер полости молекулы и жесткость конформации молекулы делает соединение превосходным «хозяином» для малых катионов Li^+ и Na^+, но этот лиганд полностью «отвергает» другие катионы в качестве «гостей». Эта селективность воистину беспрецедентна: так селективность связи сферанда с катионом Na^+ в 10^{10} раз больше, чем с катионом K^+.

Это свойство позволило использовать подобный сферанд как специфический индикатор на ионы лития и натрия, способный обнаруживать их при концентрации вплоть до 10^{-8} моль/л. Такой сверхчувствительный и строго селективный реагент для аналитической химии – прямой практический результат молекулярного дизайна.

Катионы металла внутри сферандов удерживаются электростатическим притяжением кислородных атомов, электронные пары которых ориентированы внутрь молекулы. Имеющие чашеобразную форму молекулы содержат полость, достаточно большую для того, чтобы в ней могли поместиться маленькие молекулы, например, тетраэдрический катион аммония, хлороформ или ацетон.

Еще более прочные супермолекулы образуют структуры с замкнутой оболочкой (карцераны), способные включать молекулы «гостей» во внутреннюю полость (рис. 10.7). В качестве основного конструктивного материала выбраны ароматические ядра, так как они допускают большую гибкость в применении различных химических манипуляций, требующихся для замыкания оболочек кавитандов.

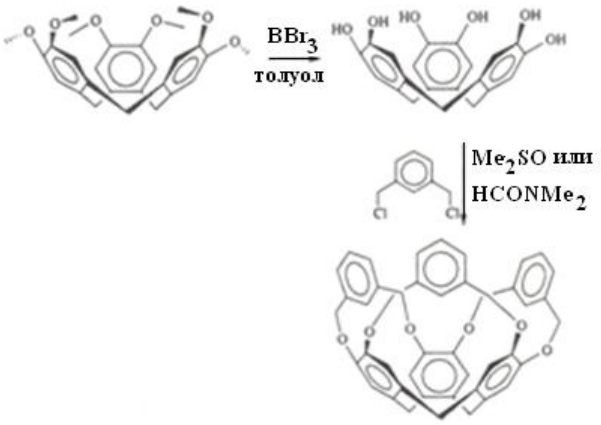


Рис. 10.7. Молекулярный контейнер – кавитанд
и схема его синтеза из кавитата циклотриveратрилена с мелкой полостью [7]

Дж. Этвуд [7] разработал основные принципы конструирования гигантских полукарцерандных хозяев методом самосборки на основе геометрических представлений. Если для синтеза использовать неискривленные молекулы-компоненты, например, линейные спейсеры и пирамидальные структуры, и взять их достаточно много, то образуются **трехмерные полости** (cavity) – кубические структуры. Трехмерные закрытые жесткие фигуры (типа многогранников Платона) обладают особой стабильностью.

Трехмерные полости «молекулярные коробки» могут быть образованы только плоскими и линейными строительными блоками (такими как «молекулярные квадраты»), способными распознавать друг друга и самособираться в более сложные конструкции (рис. 10.8).

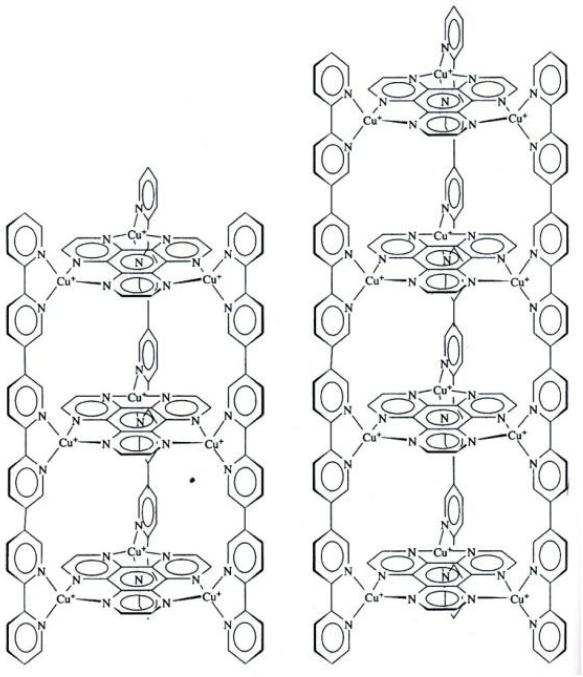


Рис. 10.8. Лесничная структура, собранная из плоских фрагментов ароматических структур [7]

При этом образуются сложные дискретные олигомерные объекты, а не полимеры. В каждом случае информация для сборки всей структуры – жесткость лигандов, количество и расположение донорных центров, а также координационная геометрия металла – закодирована в заранее приготовленных индивидуальных компонентах.

10.3.6. Спиралевидные структуры – геликаты

Использование ионов металлов для темплатирования сборки органических «нитей» позволяет получать спиральные структуры – геликаты или гелицены (рис. 10.9), многочисленные молекулярные узлы [5, 7, 60]. Спиральные комплексы практически всегда состоят из «молекулярных нитей», представляющих собой удлиненные полидентантные мостиковые лиганды с более чем одним «связывающим доменом», т.е. с более чем одним набором донорных атомов, способных хелатировать различные металлические центры.

Подобные спиральные структуры проявляют фундаментальное свойство – хиральность. Это свойство объекта быть совместимым со своим отображением в идеальном плоском зеркале (спираль может быть правой или левой). Гелицены проявляют оптическую активность.

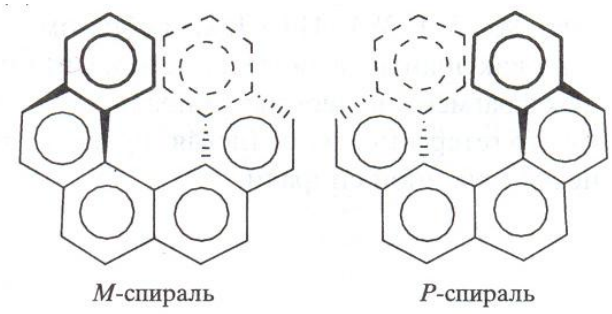


Рис. 10.9. Геликаты – спиральные координационные комплексы. Виток молекулярной спирали (шаг спирали) вокруг некоторой оси [7]

Существует несколько способов, с помощью которых лиганды могут связывать четырехкоординированные металлические центры и способствовать формированию двойных спиралей. В присутствии четырехкоординированного металла могут образовываться комплексы с тройной спиралью, если три геликата смогут уместиться около металлических центров. В природе гелицены не встречаются.

10.3.7. Катенаны

Катенаны – макроциклические молекулы, в которых два цикла продеты друг в друга, соединены как звенья в механической цепи (рис. 10.10). Чтобы расчленить эту конструкцию необходимо, как минимум, разорвать одну ковалентную связь в одном из циклов [5, 7, 49].

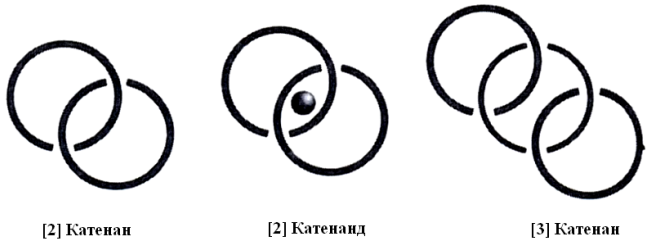


Рис. 10.10. Модель структуры катенанов [7]

Катенаны первоначально получали продолжительным кипячением при 120^{o}C большого числа циклических углеводородов. В результате многочисленных столкновений молекулы циклических углеводородов при определенных условиях формируют только те структуры, которые соответствуют принципам образования супрамолекулярных объектов (глава 5).

Катенаны, ротаксаны и другие макроциклические соединения первоначально получали методом **статистического синтеза**. Его суть состоит в том, что исходные компоненты в растворе соединяются между собой самопроизвольно, образуя различные сложные структуры, состав и строение которых предопределены структурно-кинетическими и термодинамическими свойствами исходных компонентов. При этом очень важны кроме состава и структуры исходных компонентов условия и скорость сливания растворов, концентрации растворенных веществ. Статистический подход предполагает небольшую вероятность того, что макроциклизация может произойти в тот промежуток времени, когда линейный компонент проходит через макроциклический компонент, поэтому статистический путь приводит к низким результатам и его применение ограничено. Выходы целевых продуктов методом высокого разбавления оказались низкими, всего доли процента.

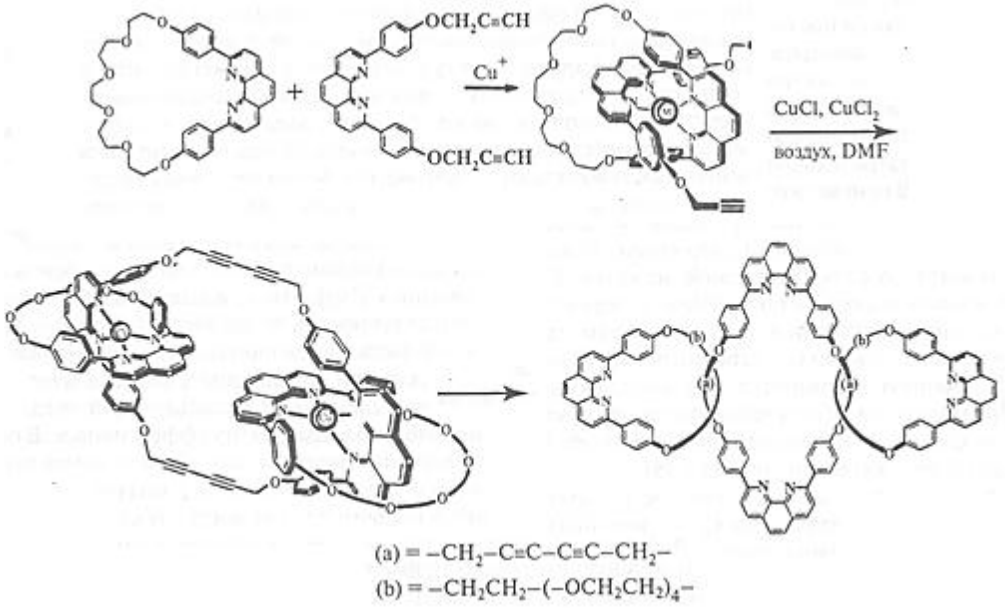


Рис. 10.11. Пример стратегии синтеза [3]катенанов [5]

Самосборка донорных макроциклических комплексов с металлами и макроциклических акцепторных компонентов позволяет получать катенаны с выходом до 70 %. Именно предварительное комплексообразование способствует формированию подобных структур, стратегия синтеза которых приведена на (рис. 10.11). Синтез катенанов включает темплатную самосборку при участии ионов металла и последующее образование циклов.

Энергия взаимодействия несвязанных между собой двух циклических фрагментов в молекулах катенанов порядка 2,9 – 3,3 кДж/моль. Легкость самосборки структуры такой степени сложности подобна процессам в живой клетке. Далее по тому же принципу были синтезированы [3]катенаны (механический аналог – трехзвенная цепь), с выходом 20 %. В них было открыто новое явление – трансляционная изомерия – вращение и колебание одного из макроциклов относительно другого.

Путем реакции циклоолигомеризации получают мультикатенаны (рис. 10.12).

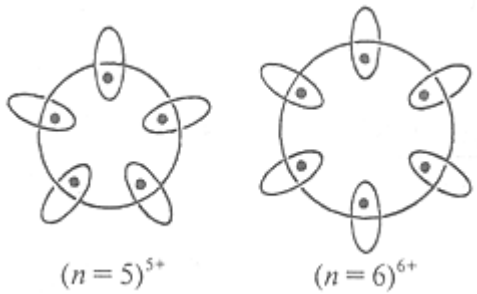
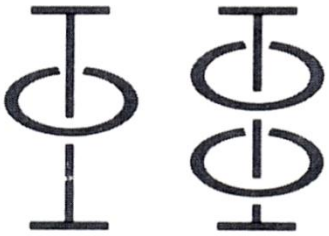


Рис. 10.12. Образование мультикатенанов путем циклоолигомеризации [5]

Последующая окислительная циклодимеризация позволила получить наряду с основным процессом, дающим доминированный продукт [3]катенан, в качестве побочных продуктов другие циклоолигомеры с катенанами, содержащими до шести 30-членных циклов, замкнутых вокруг центрального цикла (рис. 10.12). Получены и поликатенаны [49].

10.3.8. Ротаксаны

Ротаксаны – это соединения, молекулы которых состоят из макроциклов (колец) и длинной открытой цепи, продетой сквозь этот цикл, подобно нитке сквозь ушко иголки (рис. 10.13). Обычно линейная, цепочечная часть содержит концевые объемистые группировки, чтобы не соскальзывали с колец



[2]Ротаксан [3]Ротаксан

Рис. 10.13. Модель структуры ротаксанов [7]

Структура ротаксанов может быть стабильной при условии, что концевые группы фрагментов достаточно велики, чтобы не соскальзывал циклический фрагмент с центрального стержня.

Ротаксаны, как и катенаны, первоначально получали методом статистического синтеза с выходом несколько сотых процента. **Самосборка** донорных макроциклических комплексов с металлами и макроциклических акцепторных компонентов позволяет получать ротаксаны с большим выходом. Их получают действием реагента с объемными заместителями на соединения, молекулы которых представляют собой открытую цепь с функцио-

нальными группами на концах, в присутствии макроциклических соединений [5, 7]. Эффективность самосборки из фрагментов подтвердилась при направленном синтезе ротаксанов (рис. 8.13). Синтез ротаксанов происходит путем темплатного образования циклов, продевания в них молекулы цепи и прививки к одному или обоим концам цепи объемистых концевых групп. Химический состав катенана и ротаксана идентичен составу двух (или более) отдельных компонентов, но химические и физические свойства радикально отличаются от свойств отдельных элементов структуры.

На основе ротаксанов удалось создать переключающиеся молекулярные ансамбли (рис. 10.14), изменяющие свою пространственную структуру в зависимости от действия таких внешних факторов, как pH среды или ее электрохимический потенциал. Он состоит из длинной полиэфирной цепочки, которая «продета» через цикл, построенный из двух остатков дипиридила, соединенных циклофановыми мостиками. Чтобы цикл не соскочил с цепочки, на концах ее имеются объемные группы – триизопропилсилильные заместители. Включенные в полиэфирную цепочку остатки 4,4'-диаминодифенила и 4,4'-дигидроксидифенила обладают выраженными электронодонорными свойствами; поэтому электроноакцепторный тетракатионный цикл электростатически закрепляется именно на них. При этом реализуются две конформации, находящиеся в состоянии подвижного равновесия. Так как ароматические амины – более сильные электронодоноры, чем фенолы, преобладает форма, где цикл взаимодействует с аминным фрагментом. Однако положение равновесия можно изменять, варьируя кислотность среды. В сильнокислой среде аминные атомы азота протонируются, т.е. сами становятся электроноакцепторами, и бисдипиридиниевый цикл полностью перескакивает на фенольный фрагмент. Подобный ротаксановый челнок приведен на рис. 10.14.

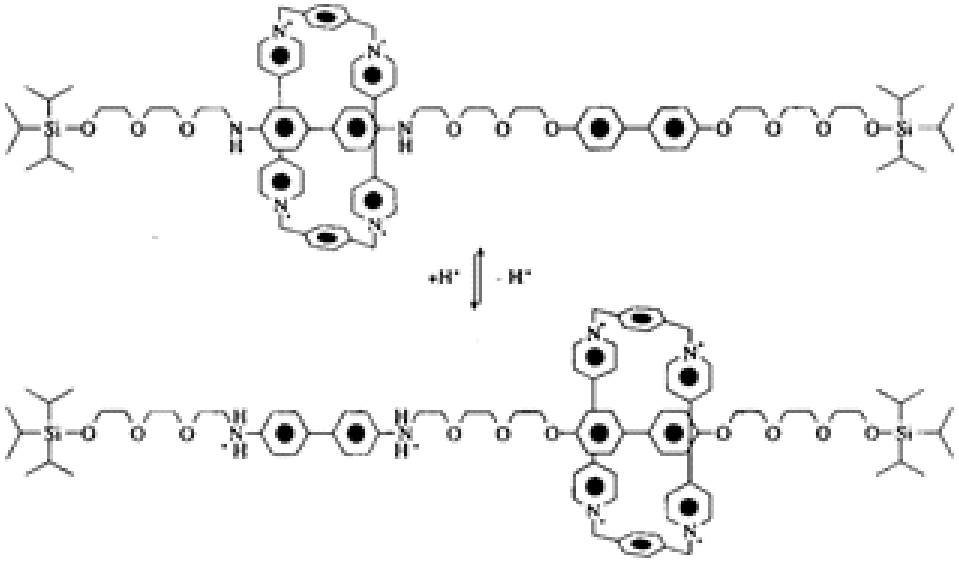


Рис 10. 14. Молекулярный челнок, переключаемый путем изменения pH [7]

То же самое происходит при изменении внешнего электрохимического потенциала. Полагают, что подобные молекулярные устройства будут играть важную роль в нанотехнологии; предполагается, что они заменят полупроводниковые устройства.

10.3.9. Молекулярные узлы

Молекулы узлов состоят из одного единственного фрагмента (рис. 10.15), но развязать его можно только ценой разрыва одной из связей [5, 7].

Молекулярные узлы относятся к обычным органическим соединениям, так как эти молекулы состоят из одного единственного фрагмента (однако, это супрамолекулы по сложности процесса получения, как и катенаны и ротаксаны). До недавнего времени синтез молекулярных узлов представлялся недостижимой целью. Их относят к тому же особому

типу структур, потому, что развязать его можно только ценой разрыва одной из связей, завязанной в узел линейной цепи. Вероятность образования молекул-узлов путем циклизации цепи C_{60} исключительно мала (10^{-3}– 10^{-2}), она может быть повышена при увеличении длины цепи до нескольких сотен звеньев. Методом самосборки, основанной на способности переходных металлов образовывать трехмерные комплексы с различными лигандами, удалось получить молекулы-узлы с выходом 3 %. За счет комплексообразования этих лигандов с двумя ионами металла нити обвиваются вокруг двух ионов, образуя двойную спираль, т.е. пространственно организованную заготовку будущего узла (рис. 10.15). Задолго до подобного синтеза молекулярный узел был рожден творческим вдохновением голландского художника М. Эшера (рис. 10.16).

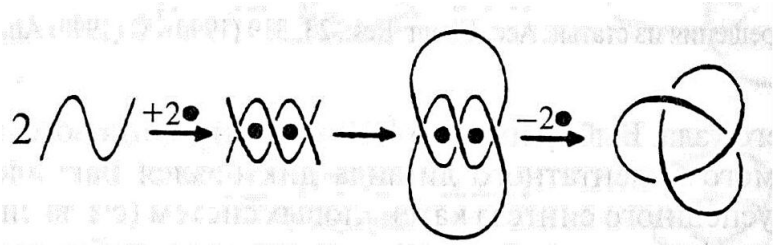


Рис. 10.15. Стратегия сборки тройного узла, основанная на промежуточном образовании двойной спирали из молекулярных нитей, обусловленном матричным эффектом двух ионов переходных металлов (обозначены черными кружками) [7]

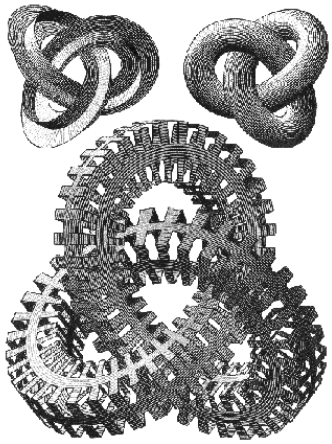


Рис. 10.16. Гравюра М. Эшера «Узлы»

Методом компьютерного моделирования спроектированы более сложные узловые структуры, однако экспериментальное их получение пока затруднительно.

10.3.10. Межмолекулярная самосборка порфиринов

Порфириновые ансамбли представляют интерес как модели для изучения процессов фотосинтеза. Мультипорфириновые системы рассматривают как биомиметрические модели, выполняющие различные функции, и находят применение в качестве фотопреобразующих устройств, проводящих материалов, молекулярных проводов, молекулярных выключателей, фотонных трубок и молекулярных элементов для хранения информации в электронике и др. [7, 13–16]. Порфириновые комплексы двухвалентного железа и магния составляют основу молекул гемоглобина и хлорофилла[1].

Простейший порфирин – циклическое соединение из четырех пиррольных (пятивершинных непредельных гетерциклических) колец $(CH)_4NH$ (рис. 10.17).

[1]**Хлорофилл** – своеобразная «антенна», способная поглощать энергию солнечного излучения красной и синей области спектра; хлорофилл бактерий в результате сложных биохимических реакций синтезирует различные углеводороды. Молекулы порфирина – слабые двухкислотные основания (за счет аминогрупп) (pK_1~ 7 и pK_2~ 4). Порфириновые комплексы двухвалентного железа и магния составляют основу молекул гемоглобина и хлорофилла.

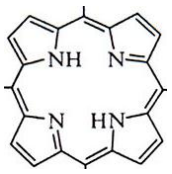


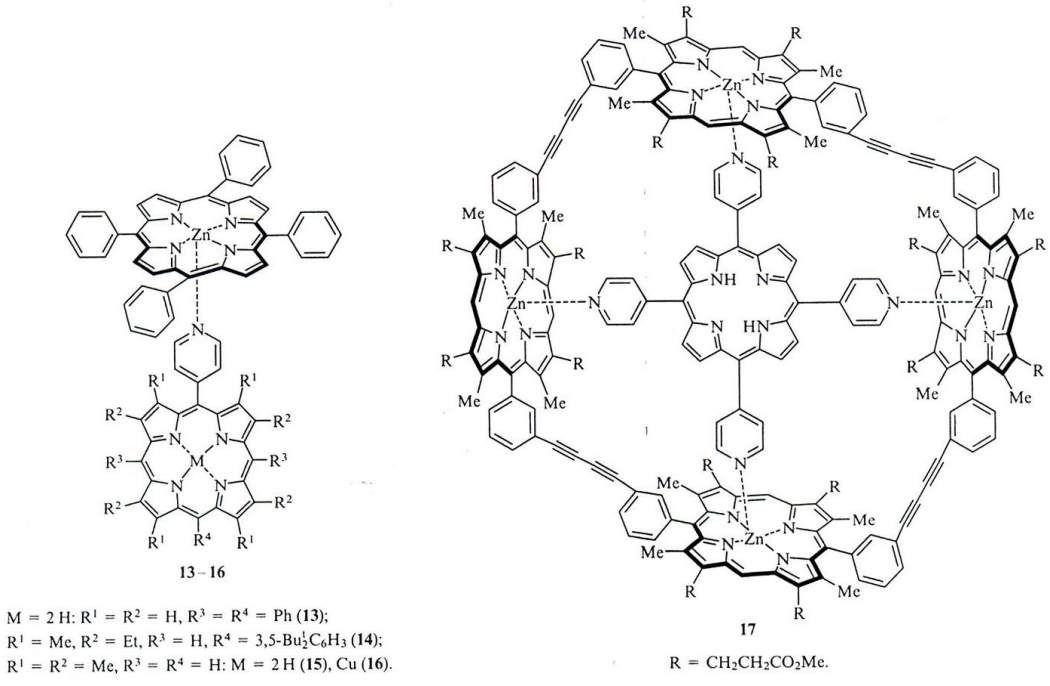
Рис. 10.17. Макроцикл порфирина

Супрамолекулярные комплексы порфиринов могут быть очень разнообразными по своему составу, архитектуре и способам связывания тетрапиррольных макроциклов (рис. 10.18) [84, 85, 138].

Симметричный тетракис(4-пиридил)порфирин (в центре рис. 10.18) может одновременно координировать четыре молекулы порфирината Zn с образованием ковалентно связанного комплекса, содержащего пять порфириновых макроциклов.

При комбинации порфириновых и каликсареновых фрагментов последние могут быть использованы в качестве молекулярной платформы для создания предорганизованных трехмерных рецепторов.

Порфирины образуют олигомеры (полимеры с малой степенью полимеризации), которые селективно связывают молекулы или молекулярные группы разной природы. Многообразная селективность связывания олигопорфиринов обусловлена определенной геометрией полостей, образованных близко расположенными порфириновыми фрагментами, и наличием различных функциональных групп на периферии тетрапиррольных макроциклов.



13–16

M = 2 H: $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = R^4 = Ph$ (**13**);
$R^1 = Me$, $R^2 = Et$, $R^3 = H$, $R^4 = 3,5\text{-}Bu^t_2C_6H_3$ (**14**);
$R^1 = R^2 = Me$, $R^3 = R^4 = H$: M = 2 H (**15**), Cu (**16**).

17

R = $CH_2CH_2CO_2Me$.

а б

Рис. 10.18. связывание двух порфиринов через молекулу анилина (а); комплекс из пяти порфириновых моноциклов (б) [15]

Самосборка порфиринов в олигомеры может осуществляться за счет взаимодействия центральных ионов металла в составе тетрапиррольных макроциклов с полидентантными лигандами различной природы.

Простейшие порфирины получают методами **монопиррольной конденсации,** когда четыре одинаковые молекулы гетероциклического непредельного углеводорода пиррола $(CH)_4NH$ в одну стадию превращаются в порфирин. Более сложные структуры получают через промежуточные соединения дипероллилметаны и др.

Для порфиринов, содержащих карбоксильные заместители, характерна самоорганизация в олигомеры посредством образования водородных связей. Водородные связи в таких

олигомерах могут играть роль мостиков, участвующего в фотоиндуцированном переносе электронов от донора к акцептору.

Самоорганизация порфиринов в супрамолекулярные ансамбли может происходить за счет одновременного вклада координационных взаимодействий металл – лиганд и водородных связей между заместителями, расположенными на периферии молекулы.

Именно возможность многоцентровых взаимодействий различной природы определяет способность порфиринов распознавать малые органические молекулы – аминокислоты, пуриновые основания, сахара, хиноны, никотин, каротин, морфин, и т.д. В большинстве случаев между порфириновым рецептором и присоединяемой молекулой образуются, как минимум, одна координационная и одна водородная связь, причем наибольшей селективностью обладает водородная связь.

К молекулярным нанотехнологиям относится самосборка молекул металлмакроциклических соединений, в которых ионы металлов (преимущественно d– и f–элементов) выполняют роль темплата, а затем входят в состав формирующегося соединения.

Это по сути металлокомплексы с хелатными полидентантными лигандами, образование которых происходит по схеме: **ион металла +строительные блоки самособирающегося будущего лиганда → комплекс** [33]. Таким образом, ион металла и темплат, и элемент новой конструкции молекул (без него структура не образуется). Подобного типа реакции занимают главное положение в синтезе аза–, азаоксо–, азатиамакроциклов, краун-эфиров и других систем с замкнутыми контурами, используемых в металлургии и медицине, промышленной биотехнологии и катализе, микроэлектронике и сельском хозяйстве и др. Химический синтез металлмакроциклических соединений проводят в растворах, реже в твердой и газовой средах [33].

10.3.11. Сборка из блоков неорганических структур

В основе метода **химической сборки** лежит представление о возможности формирования сложных химических структур из отдельных молекулярных фрагментов в растворах, чаще на поверхности матрицы, обладающей структурным или электронным сходством [7, 28]. К ней следует отнести направленный синтез многофункциональных материалов, используя «библиотеку» строительных блоков из известных соединений [52]. Варьируя условия проведения реакций «сшивки» строительных блоков, можно добиться получения множества наноразмерных объектов – от комплексов до новых функциональных материалов.

В качестве строительных блоков с успехом используют оксометаллатные наночастицы с уникальными свойствами «хозяев». Например, сферические оксометаллатные кластеры кеплератного типа с икосаэдрической симметрией.

Кеплераты – соединения, имеющие одну центральную точку (барицентр, занятый или незанятый атомом), вокруг которой располагаются одна или более сферических оболочек из атомов, входящих в состав соединения. Эти атомы являются вершинами платоновых тел или (в общем случае) архимедовых тел. Процессы самоорганизации простых строительных блоков приводят, как правило, к образованию высокосимметричных объектов, таких как сферы и кольца. Диаметр внутренних полостей в кеплератных структурах достаточен для внедрения небольших кластеров. Кроме того, связывание больших сферических объектов кеплератного типа может приводить к образованию цепочечных полимерных неорганических структур. Для получения множества разнообразных структур нужно, чтобы выбранные в качестве строительных блоков фрагменты проявляли определенный тип **гибкости (**это необходимое условие для универсальности связывания). Так строительные фрагменты на основе оксимолибдатных фрагментов и их агрегатов могут приспосабливать свои размер и форму друг к другу и облегчать процессы типа «расщепление и связывание».

Новым направлением координационной нанохимии является **проведение реакций по избранным реакционным центрам** известных нанообъектов [28]. В качестве примера можно привести синтез гигантских сферических $\{Mo_{132}\}$ (рис. 4.1 а) и кольцеобразных

{Mo_{154}} (рис. 4.1 б) оксомолибдатных кластеров, содержащих наноразмерные полости и множество различных функциональных групп.

Синтез гигантского оксимолибдатного кластера, обладающего размерами молекулы гемоглобина и содержащего 368 атомов металла и 1880 неводородных атомов [28], был осуществлен связыванием 64 фрагментов типа {Mo_1}, 32 фрагментов типа {Mo_2} и 40 фрагментов типа {$Mo(Mo_5)$}. Процесс формирования этого кластера сопровождается разрывом симметрии, хорошо различимым на поверхности кластера. При восстановлении раствора молибдата натрия, подкисленного серной кислотой, дитионатом натрия образуется темно-синее соединение $Na_{48}[H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]\cdot 1000H_2O$ – (1), содержащее смешанно-валентный кластерный анион (2) (рис. 10.19, 10.20)

$$[H_x\{Mo(Mo_5)\}_8'\{Mo(Mo_5)\}_{32}''\{Mo_2\}_{16}'\{Mo_2\}_8''\{Mo_2\}_8'''\{Mo_1\}_{64}]^{48-}, \qquad (2),$$

где $\{Mo(Mo_5)\}_8' \equiv \{Mo_6O_{21}(H_2O)_6\}$; $\{Mo(Mo_5)\}_{32}'' \equiv \{Mo_6O_{21}(H_2O)_3(SO_4)\}$;

$\{Mo_2\}' \equiv \{Mo_2O_3(H_2O)_2\}$; $\{Mo_2\}'' \equiv \{Mo_2(O_t)_2(O_{br})_3(SO_4)\}$;

$\{Mo_2\}''' \equiv \{Mo_2(O_t)_4(O_{br})(SO_4)\}$; $\{Mo_1\} \equiv \{MoO(H_2O)\}$; $x \approx 16$.

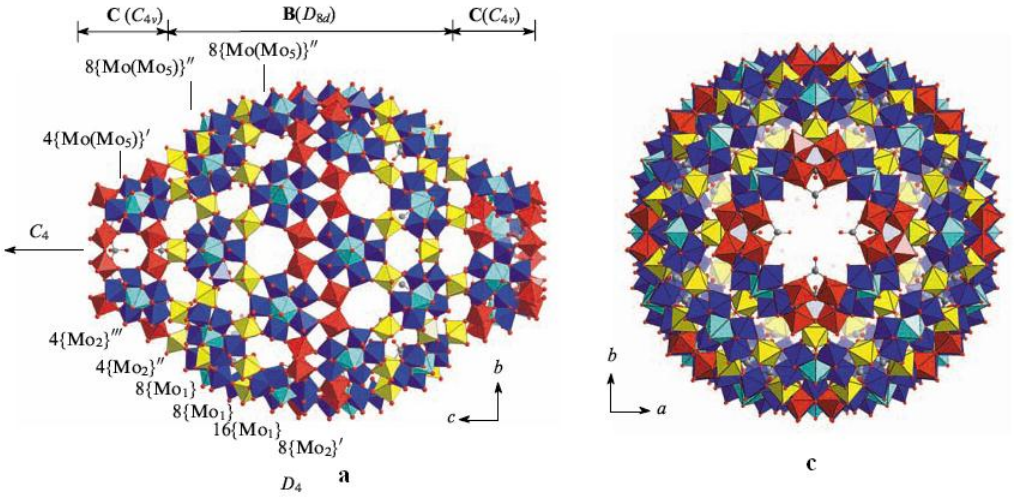


Рис. 10.19. Модель структуры сложного аниона $[H_x\{Mo(Mo_5)\}_8'\{Mo(Mo_5)\}_{32}''\{Mo_2\}_{16}'\{Mo_2\}_8''\{Mo_2\}_8'''\{Mo_1\}_{64}]^{48-}$ в полиэдрическом представлении перпендикулярно оси C_4 (а) и вдоль оси C_4 (с). Одна из шапок повернута относительно другой на 360/ 16°. Рядом обозначены различные строительные блоки и участки с различной локальной симметрией [28]

Соединение 1 кристаллизуется в пространственной группе I4mm и содержит в элементарной ячейке два гигантских лимонообразных кластера 2, имеющих приближенную симметрию D_4 с почти сферическим центральным фрагментом {$Mo_{288}O_{784}(H_2O)_{192}(SO_4)_{32}$} (фрагмент В) и двумя «шапками» {$Mo_{40}O_{124}(H_2O)_{24}(SO_4)_8$} (фрагменты **С**).

Структуру 2 можно рассматривать как гибрид между кольцеобразным и сферическими кластерами. В кластере 2 можно найти фрагменты {$Mo(Mo_5)$} и {Mo_1}, характерные для сферического кластера {Mo_{102})}, так и фрагменты {$Mo(Mo_5)$} и {Mo_2}, характерные для кольцеобразных систем.

Использование кластерных строительных блоков, присутствующих в растворах полиоксометаллатов, и соединение их (например, блоков пентагонального типа {$Mo(Mo_5)$} с помощью различных типов связывания групп или парамагнитных центров (с открытыми электронными оболочками) открывает новые перспективы перед нано– и супрамолекулярной химией, магнетохимией и химией твердого тела.

Таким путем синтезированы сферические и кольцеобразные кластерные анионы (рис. 10.19 а и 10.20 б), молекулярные магнетики, новые типы супрамолекулярных соединений; мезопористые сетчатые материалы и гигантские кластеры, инкапсулированные в

оболочку поверхностно-активных веществ. Структуры, приведенные на рис. 10.19 а и 10.20 б, – иллюстрация метрического принципа строения нанообъектов.

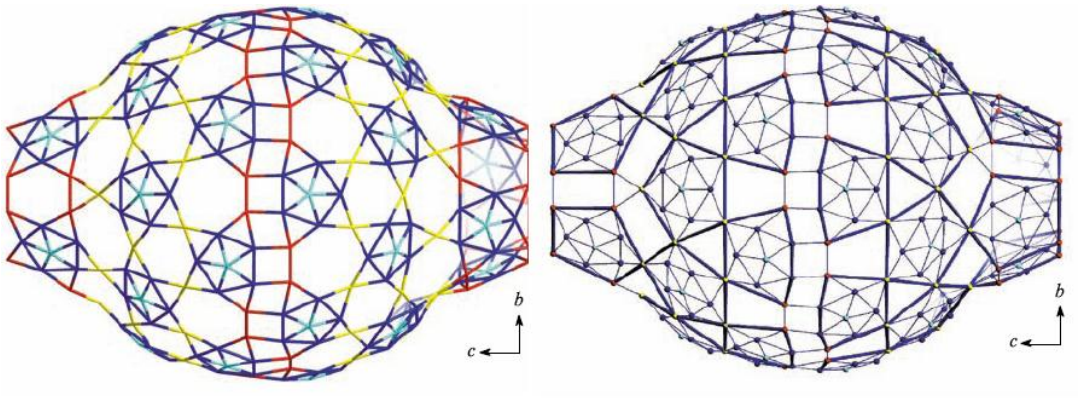


Рис. 10.20. Металлоостов $\{Mo_{368}\}$ 2 в решеточном (а) и атомном (б) представлениях; на рисунке – строительные блоки $\{Mo_{11}\}$ и $\{Mo_{10}\}$ выделены жирными линиями [28]

Разработано много вариантов методов химической сборки наноструктур и нанокомпозитов. Например, **метод объемной химической сборки** фаз со структурой перовскита путем взаимодействия различных химических соединений с матрицей, имеющей сходное строение со структурой синтезируемых фаз [63, 64].

10.3.12. Супрамолекулярные структуры фуллеренов

Множество суперструктур образуют дендримеры с фуллеренами [5, 7, 50, 67–69], например, на концах функционализированые фуллеренами (рис. 10.21).

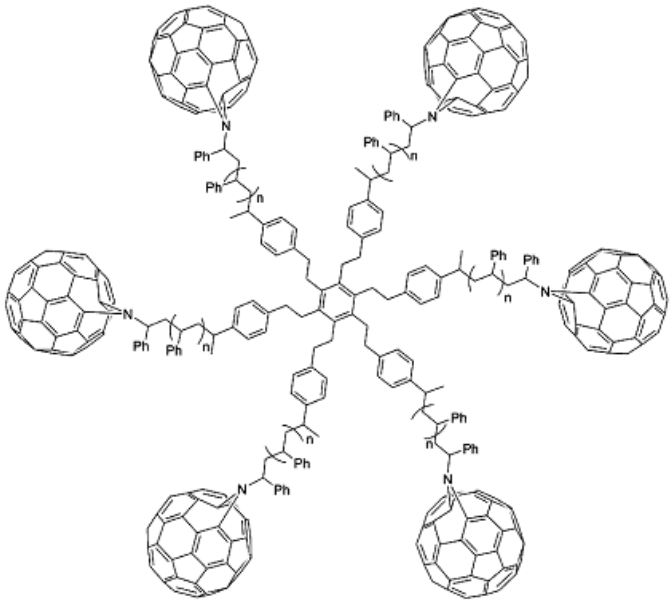


Рис.10.21 Дендример с концевыми фуллеренами [68]

Фуллерены проявляют свойства хозяев, включая в свою закрытую полость молекулы гелия и металлов (рис. глава 9) – эндофуллерены. Функционализированные, т.е. связанные с другими молекулами, фуллерены могут быть хозяевами для других молекул, а также гостями с многочисленными органическими соединениями (рис. 4.14, 4.31, 5.26 и гл. 9). За последние десять лет соединения с фуллеренами – самые многочисленные из вновь синтезируемых соединений.

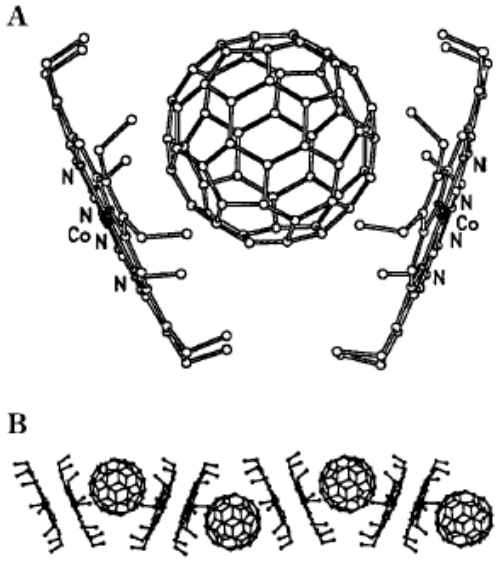


Рис. 10.22. (А) – супрамолекула C_{60}–2Co(II)порфирин, состоящая из двух плоских молекул порфирина, «хозяина», Co(II)порфирин с «гостем» фуллереном C_{60}. (В) – супрамолекулярная структура C_{60}–Co(II)порфирин. Расстояния между атомами углерода и кобальта 2.5–2.7 нм [7]

Молекула фуллерена C_{60} может быть «захвачена» между двумя плоскостями порфирина (рис. 10.22 А). Макроцикл порфирина содержит четыре координирующих атома в плоскости и два доступных участка на октаэдрическом металлическом центре, которые связывают молекулы фуллеренов. Затем образуются супрамолекулярные структуры из подобных ассоциатов (рис. 10.22 Б). Эти рисунки иллюстрируют проявление макроциклического эффекта связывания сложных структур.

Фуллерен C_{60} комплементарен полостям [2_6]парациклофена (n=1 и n=2), поэтому образует прочные молекулярные комплексы (рис. 10. 23).

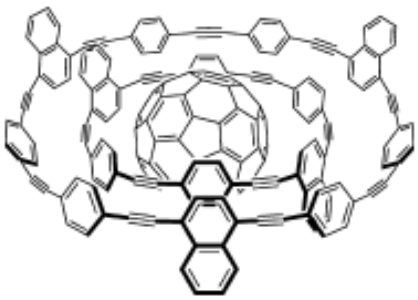


Рис. 10.23. Фуллерен C_{60} в полостях [2_6]парациклофенов (n=1 и n=2) ПЦФ@ GWA@C_{60} [50]

Самосборка подобных супрамолекулярных систем с фуллеренами сопровождается образованием довольно прочных структур.

10.3.13. Клатраты, газовые гидраты

Связывание нейтральных молекул может происходить путем их физического включения в твердый каркас, при этом образуются твердые соединения **клатраты** [1, 7, 12, 38]. Взаимодействие между гостем и хозяином может быть или слабым (ван-дер-ваальсово взаимодействие), или достаточно сильным (например, водородные связи). Впервые клатраты наблюдал Д. Пристли еще в 1777–1778 г. $SO_2 \cdot 10H_2O$. Клатраты «окиси мурия» наблюдали В. Карстен и Б. Пеллетье в 1785–1786 г., а Хемфри Дэви в 1810 г. установил, что «окись мурия» это соединение включения газообразного хлора со льдом. Точный состав был установлен М. Фарадеем – твердый клатрат хлоргидрат $Cl_2 \cdot 10H_2O$, образующийся при охлаждении водного раствора хлора ниже 9°C. При этом происходит физическое

«пленение» молекул гостя $C1_2$ (либо другого газа, SO_2, H_2S, CS_2, N_2O и др.) в пустотах кристаллической решетки хозяина – воды. В обычном льду нет полостей, способных включать молекулы гостя. Однако в присутствии гидратообразующих частиц во льду происходит темплатная реакция, при которой вокруг гостя возникают полиэдрические полости, соответствующие его размерам. Эти полости состоят исключительно из конденсированных пяти– и шестичленных колец с водородными связями.

С развитием нефтяной и газодобывающей промышленности было обнаружено образование твердых пробок клатратных гидратов в газопроводах при температурах выше температуры замерзания воды. Залежи газов, извлекаемых из природных резервуаров, насыщены водой. Например, метан образует гидрат $CH_4 \cdot 6H_2O$, в гидрате содержится в 184 раза метана больше, чем в таком же объеме газа при тех же внешних условиях. Поскольку газ расширяется в сепараторах или скважинах, его температура понижается и в результате образуется твердый гидрат, блокирующий трубопроводы и оборудование. 5–8% стоимости добычи газа направлены на решение проблемы гидратов (например, в США эти затраты составляют ~ 500 млн. долларов ежегодно).

По характеру и прочности связей в хозяйском каркасе клатраты разделяют на несколько групп.

Решетчатые клатраты – клатраты, в которых каркас хозяина построен из молекул, связанных друг с другом относительно слабой специфической связью, чаще водородной. Верхний предел устойчивости по температуре порядка 200–250^{o}C. К ним относятся водные клатраты с упорядоченным размещением молекул воды (рис. 10.24).

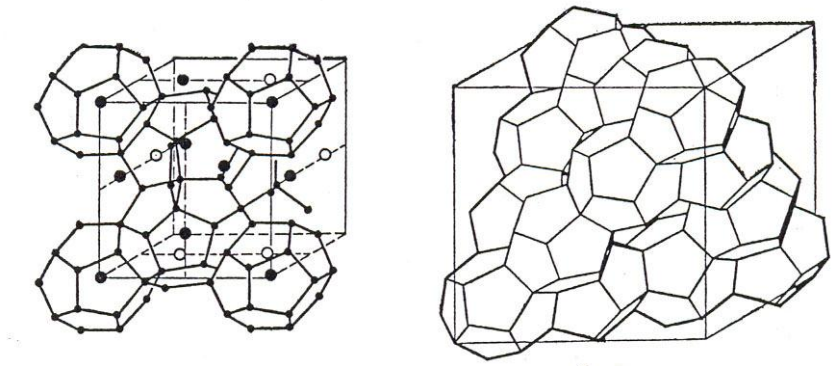


Рис. 10.24. Примеры структур газовых гидратов – клатратов воды [38]

Мономолекулярные клатраты имеют одну или более полостей, в которых располагаются молекулы-гости. Они могут существовать в твердой и жидкой фазах. Примером является иодинол – мономолекулярный клатрат иода с поливиниловым спиртом. «Синюю реакцию» иод дает с веществами, которые способны образовывать канал подходящего размера.

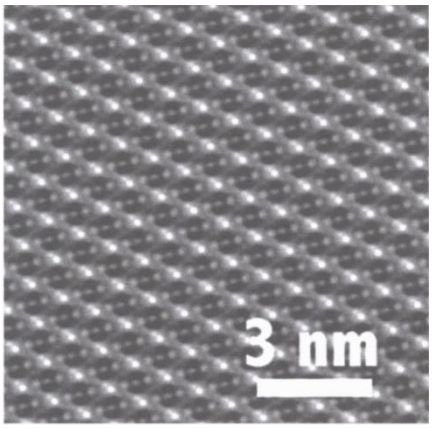


Рис. 10.25. Структура цеолита NaY вдоль направления [111] [66]

Макромолекулярные клатраты построены полностью посредством ковалентных связей, в них невозможно выделить молекулу хозяина [38]. Это клатрасилы, минералы и синтетические вещества – цеолиты (рис. 5.6, 8.26, 8.27,10.25).

Роль цеолитов в современной промышленности чрезвычайно велика. Их используют как молекулярные сита для очистки газов и жидкостей, в качестве катализаторов, композиционных материалов. Цеолиты синтезируют методом гидротермального синтеза (раздел 8.18).

10.3.15. Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы – это вещества, обладающие одновременно свойствами жидкостей и кристаллов. Они проявляют текучесть, свойственную жидкостям, и некоторую степень кристаллоподобной упорядоченности структурных единиц [66].

В жидких и твердых телах осуществляются одни и те же «супрамолекулярные» взаимодействия, хотя сила этих взаимодействий в жидкостях значительно меньше тепловой энергии молекул.

Жидкокристаллическое состояние является промежуточным состоянием материи, через которое проходят некоторые молекулярные кристаллы при их нагревании, до того как стать однородной жидкостью. В жидких кристаллах нет дальнего порядка во взаимном расположении молекул (как в твердом теле), но есть близкодействующее ориентационное упорядочение молекул. Природа жидкокристаллического состояния зависит от формы образующих его молекул и особенностей их упаковки [66]. Сферические или шаровидные молекулы образуют легко изменяющиеся пластические кристаллы. Стержнеобразные молекулы образуют жидкие кристаллы с различными структурами. Различают **смектические, нематические и холистерические** жидкие кристаллы (рис. 10.26, 10.27).

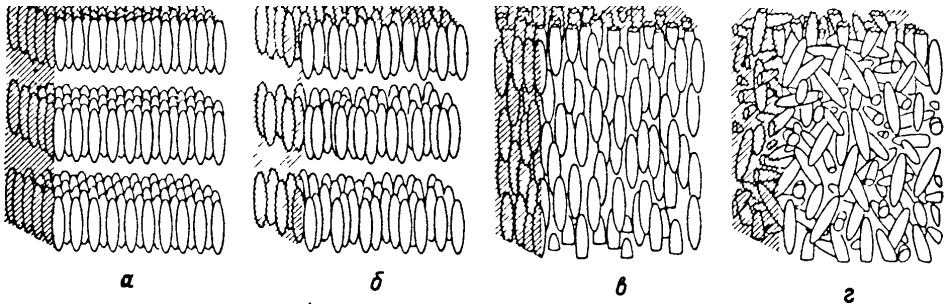


Рис. 10.26. Структура кристалла, жидкого кристалла и жидкости:
а – кристалл: упорядоченность в трех измерениях; б – смектический кристалл: упорядоченность в двух измерениях, беспорядок в плоскостях; *в* – нематический кристалл: упорядоченность в одном измерении, беспорядок в двух измерениях; г – жидкость: беспорядок в трех измерениях

Нематические жидкие кристаллы проявляют ориентационный порядок, но отсутствует позиционный (т.е. центры масс молекул расположены беспорядочно, и молекулы могут свободно вращаться вокруг своей продольной оси). Их можно сравнить с карандашами в коробке: каждый карандаш может вращаться и скользить вперед и назад, но все вместе карандаши должны оставаться практически параллельными друг другу.

Холестерические жидкие кристаллы (или хиральные нематики, получившие свое название от вещества холестерина) имеют слоистую структуру, в которой ориентация молекул каждого последующего слоя несколько развернута относительно предыдущего. Они характеризуются расстоянием (P), на котором ориентационный вектор совершит оборот в 360° (рис. 10.27 *в*). Для многих холестерических жидких кристаллов это расстояние сравнимо с длиной волны видимого света, что крайне важно для формирования оптических свойств. Например, нагрев жидких кристаллов этого типа на десятые доли градуса незначительно изменяет угол поворота соседних слоев молекул, однако это небольшое изменение приводит к тому, что изменяется угол вращения плоскости поляризации отраженного света, и холестерик изменяет свой цвет.

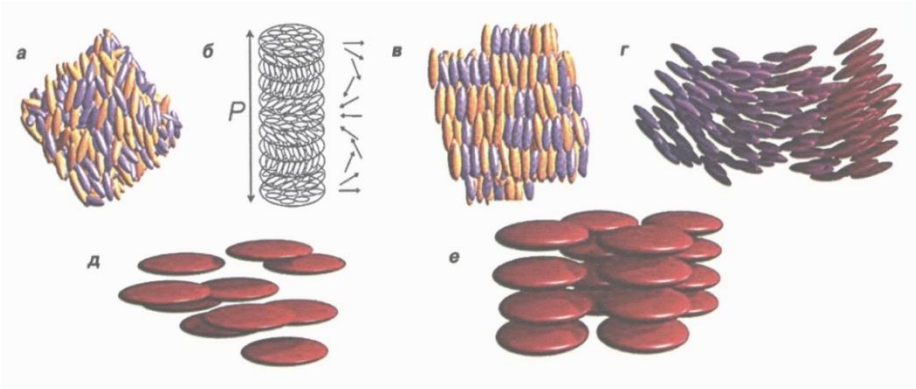


Рис. 10.27. Типы жидкокристаллических веществ:
а – нематические; б – холестерические; в – смектические; г – хиральные;
д – дискоидные нематические; е – дискоидные колонообразные [66]

В зависимости от способа получения жидкие кристаллы можно разделить на **термотропные и лиотропные**. К первому типу относятся вещества, получаемые нагреванием кристаллической фазы (как, например, нагреванием холестерилбензоата). Лиотропными называют жидкие кристаллы, которые получают при растворении некоторых веществ в контролируемом количестве растворителя (например, воды). **Лиотропные** жидкие кристаллы (ЛЖК) образуются органическими молекулами типа жирных кислот (липидов) в присутствии растворителей, чаще всего воды. Эти молекулы собираются в ассоциаты типа колонок или сфер так, чтобы их углеводородные хвосты смыкались вместе, а полярные гидрофильные головки были обращены к растворителю. Образование того или иного типа ассоциатов зависит от концентрации органических молекул. **Термотропными** называют жидкие кристаллы, у которых жидкокристаллическое состояние является результатом изменения температуры, они могут быть образованы как мономерными, так и полимерными молекулами. Большинство современных ЛЖК являются **термотропными** по своей природе.

Характерными признаками жидкокристаллического состояния является оптическая активность, двулучепреломление, анизотропия свойств, диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости. Жидкие кристаллы быстро реагируют на температуру, электрическое и магнитное поля, химическую среду, меняя свою окраску, поэтому широко используются для цифровых и буквенных, цветных и черно-белых индикаторных устройств.

Жидкие кристаллы открыл в 1888 году австрийский ботаник Ф. Рейнитцер, изучавший роль холестерина в жизни растений [56]. Нагревая синтезированное им твердое вещество холестерилбензоат (рис. 10.28), он обнаружил, что при температуре ~145°C кристаллы плавятся и образуют мутную, сильно рассеивающую свет жидкость, ныне называемую жидким кристаллом, которая при дальнейшем нагревании (~179°C) становится совершенно прозрачной. Почти все жидкие кристаллы, обнаруженные на сегодняшний день, представляют собой органические соединения; однако далеко не все органические вещества могут находиться в жидкокристаллическом состоянии.

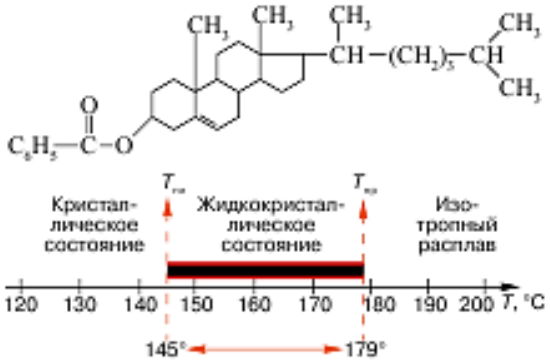


Рис. 10.28. Первое жидкокристаллическое соединение – холестерилбензоат.
На диаграмме показана температурная область существования жидкокристаллической фазы [56]

Жидкие кристаллы применяют в ряде важных областей. Их используют при высокоточном измерении температуры (до 0.007 К в интервалах близких 1 К). Жидкие кристаллы применяют в аналитической химии (хроматография) для разделения близких по свойствам изомеров.

В последнее десятилетие мы стали свидетелями распространения дисплейных устройств, которые превращают электрический сигнал в визуальную информацию посредством жидких кристаллов.

Наиболее важным является использование подобных структур в жидкокристаллических дисплеях ЖКД (liquid crystal displays, LSD). Вначале они появились в наручных часах и карманных калькуляторах в виде хорошо знакомого семисигментного дисплея (напоминающего цифру 8 с квадратными краями). Современные LSD – одна из важнейших частей цветных мониторов компьютеров – представляют собой закрученные нематические ячейки. Принцип действия LSD основан на изменении ориентации молекул под влиянием электрического поля и результирующем изменении оптических свойств ячейки. В нематической ячейке тонкий слой (10–15 мкм) нематического жидкого кристалла заключен между двумя прозрачными стеклянными пластинками. Поверхность пластинок предварительно обработана таким образом, что молекулы ориентируются параллельно поверхности в одном направлении. Если эти пластинки повернуть относительно друг друга на 90^{o}, то в нематической фазе появляется спираль с углом закручивания 90^{o} от одной поверхности ячейки до другой.

Один из наиболее важных примеров упорядочения жидкости с образованием жидкокристаллического состояния является образование биологических мембран (рис. 10.29).

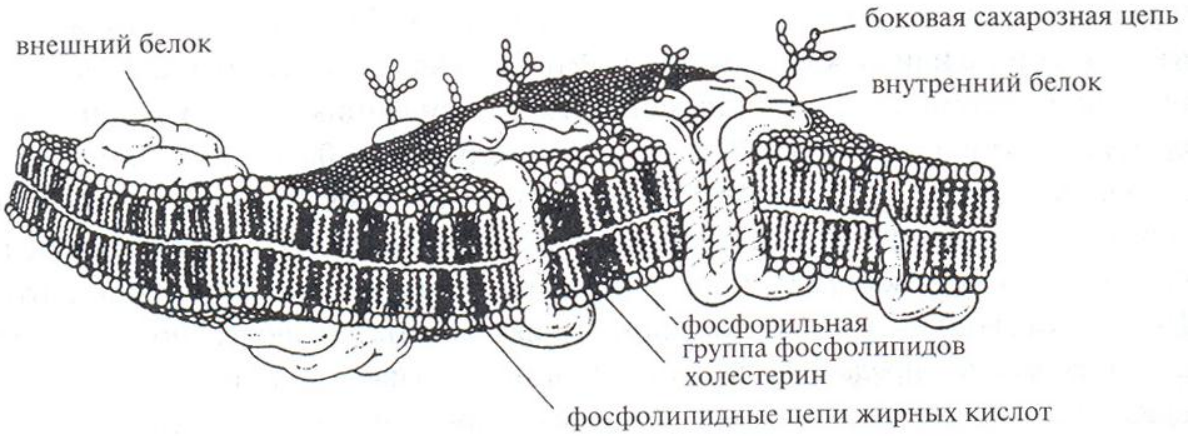


Рис. 10.29. Схема структуры плазматической мембраны [17]

Фосфолипиды упорядочиваются в двойной липидный слой с гидрофильными фосфорогруппами снаружи и липофильными цепями жирных кислот внутри. Присутствуют параллельные слоям включения холестерина. В мембране сильно связанные собственные белки проходят через двойной липидный слой на поверхность. Кроме собственных белков на поверхности имеются слабо связанные внешние белки и сахарозные цепи некоторых внутренних белков

Биологические мембраны формируют объемистые фосфолипиды, которые вынуждены упорядочиваться в воде в результате комбинированного действия гидрофобных эффектов и взаимодействий между растворителем и гидрофильными головками фосфолипидов. При этом образуются капсулоподобные везикулы (клетки), важные для биологических процессов. Клеточная мембрана должна существовать в жидкой фазе для обеспечения быстрого биохимического транспорта и химических реакций. В то же время прочная структура, (подобная структуре твердого тела), важна для биологических мембран. Она необходима для сохранения мембранного потенциала, для управления клеточной сигнальной системой и для защиты чувствительных внутриклеточных ферментов.

Жидкие кристаллы обладают полиморфизмом, т.е. способностью существовать в нескольких полиморфных модификациях, различающихся термодинамическими условиями существования, структурой и свойствами.

Применение жидких кристаллов в будущем предполагается во все более усложненных областях электроники.

10.4. Дизайн супрамолекулярных устройств

Синтез многих супрамолекулярных структур химики осуществляли путем подражания структурам более сложных биологических объектов. Синтезированы даже такие структуры, которые можно уподобить действующим электронным и механическим устройствам, способные выполнять определенные функции машин и механизмов.

При конструировании наноустройств (супрамолекулярных устройств) главный упор делается на функциональные взаимодействия между деталями–компонентами или молекулами, а не на химическую природу их связывания.

Супрамолекулярное устройство можно определить как комплексную систему, сконструированную из молекулярных компонентов, обладающих определенными индивидуальными свойствами. Энергия взаимодействия между компонентами супрамолекулярного устройства должна быть малой по сравнению с другими энергетическими характеристиками этой системы. При этом акт молекулярного распознавания между хозяином и гостем может быть одной из операций супрамолекулярного устройства, которая обеспечивает связывание и сигнализирует о присутствии гостя.

10.4.1. Семиохимия

Для создания **фотохимических устройств**, способных поглощать свет одной длины волны и излучать свет другой длины волны, используют явление люминесценции и, в частности, фотолюминесценции (явление излучения света в результате протекания химической реакции).

Область супрамолекулярной химии, связанная с сигнальными устройствами – **семиохимия**. Это относительно новая наука. Семиохимия разрабатывает вопросы генерирования сигналов, их обработку, передачу, усиление, превращения и детектирование [7, 36–38, 43]. Важнейшим ее предметом является разработка сенсоров, в частности фотохимических сенсоров.

Критерии конструирования фотохимических сенсоров:

– стабильность,

– селективность по отношению к гостю (аналитический сигнал),

– сродство гостя к хозяину,

– эффективное преобразование сигнала,

– излучение ультрафиолетового света, интенсивность которого доступна для регистрации,

– кинетически быстрое детектирование,

– простота передачи сигнала на записывающее устройство,

– доступность.

Приведем один пример. Как известно, распределение ионов Ca^{2+} и Mg^{2} в клеточной мембране имеет большое значение для запуска и генерации различных процессов в живой клетке. Ион Zn^{2+} – необходимый компонент ряда важнейших ферментов и белков, влияет на синтез ДНК, апоптоз (запрограммированный клеточный суицид) и на экспрессию генов. Очень важно определять один из этих катионов в присутствии других. В связи с этой проблемой медицины особый интерес представляет развитие сенсорной технологии, в частности разработка **флуорофоров** – веществ, сигнализирующих наличие определенных ионов в клетке.

10.4.2. Молекулярные провода

Молекулярные провода должны соединять два компонента (обычно донор и акцептор электрона) и проводить электрический ток. На молекулярном уровне большое значение имеет перенос одного электрона [7, 43]. Электрический сигнал может передаваться на значительные расстояния, например, через биологическую мембрану (толщиной ~ 5 нм). Трансмембранный ток для передачи нервного импульса обусловлен переносом катионов щелочных металлов по каналам. Созданы длинные линейные металлорганические молекулы (и их пучки для надежности), передающие электроны вдоль цепи и тем самым выполняющие роль электронных проводников (например, каровиологены).

Переключаемые молекулярные провода – сложные молекулы, способные замыкать и размыкать электропроводящий контур под действием электромагнитного излучения, разности потенциалов и других факторов [7, 43]. Примером является молекула 1,2 дитиенилэтена (рис. 10.30). Основным переключающим актом является переход дитиенилэтена между двумя стабильными формами в зависимости от длины волны падающего излучения. Обратимость переключения обеспечивается путем чередования облучения системы ультрафиолетовым (365 нм) и видимым светом (более 600 нм). Кроме того, две формы – открытая и закрытая – сильно различаются электронными свойствами (рис. 10.30).

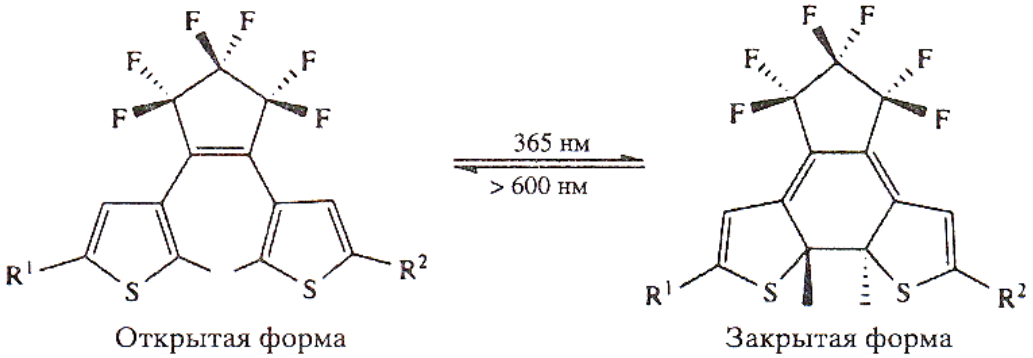


Рис. 10.30. Формы бистабильного переключающего 1,2 дитиенилэтена [7]

В закрытой форме содержится полностью сопряженная электронопроводящая π–система вдоль мостика, что обеспечивает надежную электронную связь между заместителями R^1 и R^2 через эту делокализованную систему. В открытой форме R^1 и R^2 изолированы друг от друга. При облучении видимым светом с длиной волны > 600 нм раскрывается кольцо переключателя и нарушается сообщение между двумя концами молекулы. При облучении светом с длиной волны ~ 365 нм кольцо замыкается и система вновь проводник. Созданы подобные системы для надежного хранения информации, она может считываться позднее много раз, а стереть ее можно путем восстановительной разблокировки.

Прототипами супрамолекулярных **антенных устройств**, способных аккумулировать свет в ядре, могут служить полиметаллические дендримеры третьей и четвертой генерации (три или четыре разветвления). Определенная заданная конструкция фрагментов дендримера позволяет комбинировать направление переноса энергии в молекуле. Для получения изменяющихся каскадов с переносом энергии используют катионы металлов Rh(III), Ir(III), Pd(II), Pt(II) bPt(IV) [17, 25, 26].

10.4.3. Выпрямители

Выпрямители – это устройства, пропускающие электрический ток только в одном направлении. В больших электронных устройствах их используют для превращения переменного тока в постоянный ток. Действие выпрямителей основано на появлении изолирующего слоя в контактной области двух проводников, пропускающих ток лишь определенной полярности. **Молекулярный выпрямитель** состоит из донора и акцептора электронов (участка в молекуле с нелокализованными π–связями, обладающими высокой про-

водимостью), разделенных изолирующим фрагментом (спейсером, содержащим изолирующие ковалентные σ–связи) [7, 43]. Например, донором электронов могут служить бензольное, хинольное кольцо (содержит π–систему с высокой проводимостью), а акцептором аналогичное кольцо, но связанное с катионами металлов, цианогруппами и др. (содержит π–систему с меньшей проводимостью).

В последнее время внимание исследователей привлекают углеродные композиционные наноматериалы, выполняющие роль элементов электронных устройств (рис. 10.31– 10.32) [7, 71–76].

В электронике в качестве наноэмиттреров используют нанотрубки или гибридные углеродные композиционные наноструктуры на их основе (рис. 10.31).

Углеродные наноматериалы биосовместимы, поэтому возможна имплантация электронных чипов в мозг, что существенно повысит интеллектуальные возможности человека. Будут разработаны лекарственные препараты усиливающие память или удаляющие ненужные воспоминания.

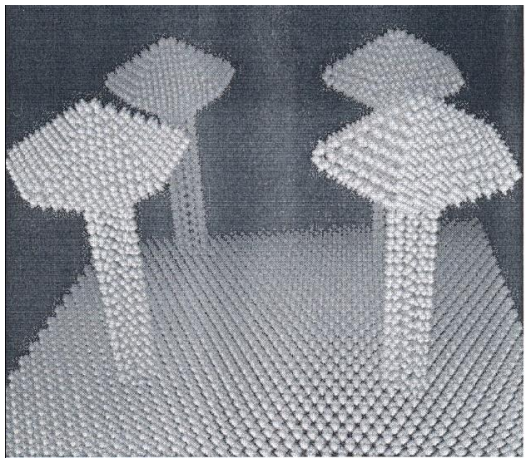


Рис. 10.31. Прототип полевого эмиттера. Алмазно-трубчатая гибридная структура [73]

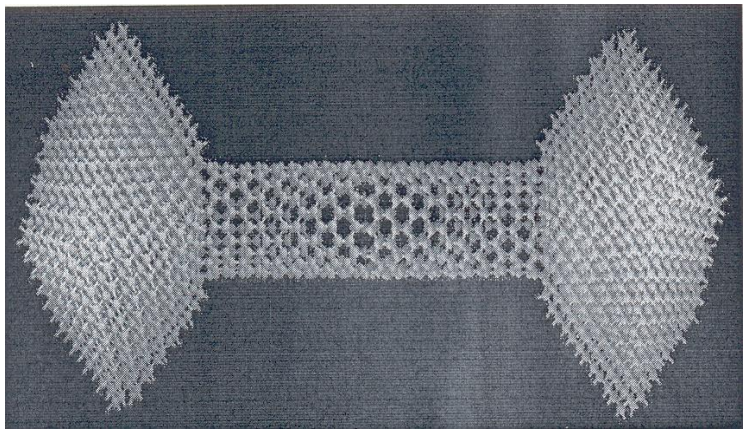


Рис. 10.32. Наноалмазно-фуллереновый гибрид – резонансно-туннельный диод [73]

Различные электрофизические свойства проявляют собранные из углеродных фрагментов конструкции наноэмиттера и нанодиода (рис. 10.32) [73].

10.4.4. Молекулярные машины

Молекулярными машинами называют макромолекулярные устройства, как правило, природного происхождения, которые осуществляют преобразование химической энергии в энергию направленного движения макромолекул или их отдельных фрагментов, перенос молекул или ионов через биологические мембраны и т. д. [7, 72]. Механические свойства молекулярных машин определяются крупномасштабными структурными перестройками макромолекул в результате движений сравнительно крупных фрагментов белковых моле-

кул вдоль небольшого числа выделенных степеней свободы. Тепловые флуктуации макромолекулярной конструкции позволяют «выбирать» из огромного числа макросостояний именно те, которые обеспечивают протекание химических реакций в нужном направлении или реализацию направленного механического движения. В последние годы биофизики научились манипулировать отдельными молекулами биополимеров с помощью лазерных и магнитных «пинцетов» и непосредственно следить за их подвижностью.

Многослойные нанотрубки проявляют способность межтрубчатого скольжения как вдоль трубки, так и перпендикулярно ее длине. Поэтому их можно использовать в качестве узлов механических устройств, двигателей, роторов (рис. 8.31–8.33) [7, 45].

Нанотрубки могут быть использованы в устройствах для зубчатой передачи. Шестеренки из углеродных нанотрубок разработаны в совместном проекте США и Германии (рис. 10.33).

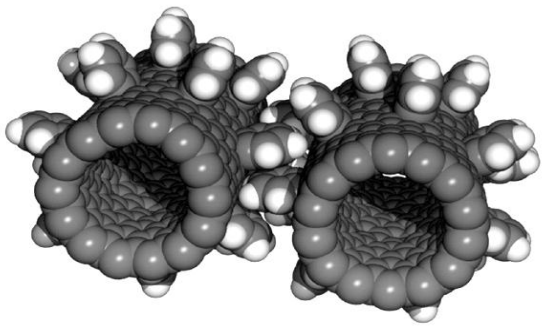


Рис. 10.33. Шестеренки из углеродных нанотрубок с привитыми зубцами из карбида бора [26]

Рис. 10.34. Верхняя короткая трубка меньшего диаметра легко скользит внутри большой трубки по окружности, потому такое сочленение может быть использовано и как ротор, и как подшипник

Молекулярные машины можно изготовить сочетанием нанотрубок и фуллеренов. На рис. 10.35 изображена рама для подобной молекулярной машины.

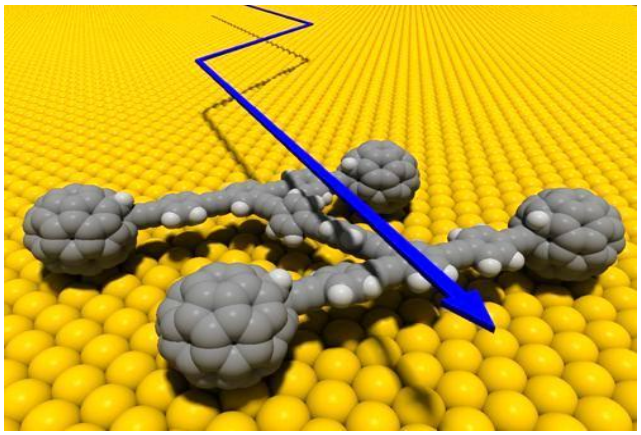


Рис. 10.35. Рама наномашины состоит из 300 атомов углерода, а колесами служат молекулы фуллеренов C_{60} [66]

Созданы молекулярные машины на основе катенанов и ротаксанов [7]. Поскольку в структурах катенанов и ротаксанов (рис. 10.10 и 10.11) между кольцеобразными элементами структуры связь преимущественно механическая, то сделаны многочисленные попытки создания механических наномашин. Структура [2]ротаксана, содержащего два электроноизбыточных связывающих центра, позволяет «качать» макроцикл (кольцо) взад и вперед между двумя крайними положениями длинной открытой цепи, продетой сквозь этот цикл, подобно поезду на железнодорожном пути с двумя станциями. Поскольку «станции» отличаются друг от друга электронными свойствами, «поезд» (кольцо) имеет предпочтение задерживаться у более обогащенной электронами группировки (станции). При изменении pH

или электронного состояния, фотовозбуждения «станции» происходит обратимое переключение процесса движения, то есть получается ротаксановый молекулярный переключатель. Получены системы с переключением между двумя различными цветами (хромофорные переключатели), что является результатом изменения расстояния между «станциями», т.е. длине открытой цепи. Показаны наглядные примеры в основном механических конструкций, однако, в будущем использование других физических явлений, а также квантовомеханических свойств нанокомпозитов, должно позволить значительно расширить возможности нанотехнологий для конструирования новых наноустройств.

10.4.5. Нанокомпьютеры

Современный компьютер – электронно-вычислительное устройство, производящее вычисления (или другие операции) на основе кодирования информации по принципу двоичного кода «ноль–один». Кодирование осуществляется с помощью кремниевых полупроводниковых микросхем, размеры транзисторов[1] которых постоянно уменьшаются. Использование транзисторов на основе гафния сейчас позволяет увеличить надежность и уменьшить размеры элементов микросхем до 65 нм и даже до 45 нм. Компания Hewlett–Packard планировала к 2010 г. наладить промышленное производство гафниевых элементов микросхем размерами 15 нм. Однако, усложнение микросхем, их миниатюризация имеет физический предел, ниже которого нарушается поведение транзисторов и надежность работы компьютеров.

Дальнейшее совершенствование компьютеров ученые связывают с разработкой принципиально новых подходов [42–44].

1) **Молекулярные компьютеры.** Использование молекул (с размерами 1–10 нм) в качестве транзисторов позволит увеличить плотность размещения транзисторов в 10^4–10^6 раз, а производительность компьютеров увеличить в 10^{11} раз по сравнению с современными кремниевыми. В 2004 г. на основе нанотрубок со специальным органическим покрытием были созданы транзисторы с высокоподвижными электронами, а на его основе созданы каскады нанотранзисторов. Ожидается создание специального принтера, способного печатать. На основе матриц из УНТ можно будет создавать дисплеи молекулярных компьютеров. Оценки показывают, что компьютер, собранный из наноэлектронных элементов и по своей сложности эквивалентный человеческому мозгу, будет иметь объем в 1 $см^3$, но работать будет в 10^7 раз быстрее (быстродействие будет ограничено только возможностью отвода тепла).

2) ДНК-компьютеры. В 1994 г. Леонард Эдлмен (профессор информатики и молекулярной биологии в Лос-Анжелесе), разрабатывая систему кодирования, создал химическую аналоговую машину; в ней химическая цепная полимеразная реакция образует набор продуктов, соответствующий множеству решений расчетной задачи.

Молекула ДНК позволяет создавать и вскрывать коды: если поставить в соответствие нуклеотидным триплетам буквы алфавита (см. структура ДНК), то можно закодировать любую информацию.

Ричард Липтон из Принстона показал, как, используя ДНК, кодировать двоичные числа и решать проблему удовлетворения логического выражения. Суть ее заключается в том, что, имея некоторое логическое выражение, включающее n логических переменных, нужно найти комбинации всех комбинаций значений переменных, делающих выражение истинным. Традиционные методики сводят эту задачу к перебору 2n комбинаций. Липтон показал, что все эти комбинации можно закодировать с помощью ДНК, а дальше расчеты вести по методике Эдлмена. Таким образом, ДНК–компьютинг – создание работоспособного вычислительного устройства на основе молекул ДНК и полимеразных реакций между составляющими их фрагментами. Сложность понимания ДНК–компьютинга в данном случае обусловлена проблемой высочайшей вычислительной сложности.

[1] Транзистор – полупроводниковый прибор, имеющий три вывода, служащий для генерирования и усиления электрических колебаний (сигналов).

3) **Квантовые компьютеры (на квантовых точках).** Принцип действия их элементов основан на квантовых свойствах атомов, на принципе «и–и», принимающих для одного атома одновременно два значения – «и ноль, и единица в одно и тоже время». Два атома дадут одновременно четыре сочетания (00, 10, 01 и 11). Три атома дают восемь сочетаний, четыре – шестнадцать, а n атомов – 2^n. Квантовый компьютер из 50 атомов должен иметь огромную расчетную мощность, большую, чем все современные компьютеры. Но для ввода и вывода информации нужно использовать лазеры с точной фокусировкой излучения. Поэтому программы для квантовых компьютеров должны быть разработаны на языке импульсов лазерного излучения. Такой компьютер оперирует не с обычными битами информации, а с квантовыми битами – кубитами. «Революцией в электронике» явилось создание 16–атомного (16–кубитового) квантового компьютера «Орион» канадской фирмой D–Wave в 2007 г, он способен обслужить $2^{16} = 65536$ вычислительных потоков.

Ввиду уникальных квантовых эффектов и электронных свойств схемы на основе графенов предположительно заменят электронные схемы на углеродных нанотрубках, и они станут базовыми блоками будущей наноразмерной техники. Уже изготовлены и действуют переключатели, полевые транзисторы на основе графена.

Химики достигли значительных успехов на пути создания молекулярных устройств, обладающих нужными свойствами. Уже разработаны прототипы молекулярных систем хранения информации, плотность записи данных в которых на два порядка превышает емкость памяти на основе эффекта гигантского магнетосопротивления. Более полувека назад Р. Фейнман отметил, что определенные молекулы могут выполнять функции переключателя и заменить собой транзисторы [75]. Размеры молекулярных транзисторов на два порядка меньше самых миниатюрных кремниевых транзисторов. Если такой транзистор имеет размеры порядка одного нанометра, то на единице площади интегральной схемы разместится в миллион раз больше транзисторов (табл. 4.2) [42–43].

Таблица 10.2

Сравнительные характеристики современных и молекулярных компьютеров

Характеристики	Компьютеры	
	современные	молекулярные
Размер транзистора	до 0,1 мкм	1–10 нм
Количество транзисторов на 1 $см^2$	до 10^7	~10^{13}
Время отклика, с	< 10^{-9}	до 10^{-15}
Эффективность(условные единицы)	1	10^{11}

Новым направление развития компьютерных технологий является создание управляющих компьютером клеток головного мозга, чипов, имплантированных в тело, и функционирующих как отдельные органы, а также биосенсоров, совместимых с протезами нервных окончаний, имплантантов сетчатки и др. Все идет к созданию компьютеров, думающих как человек. Неужели сбудется пророчество американского футуролога Эрика Дрекслера [189], описавшего нанороботы, появившиеся от первого, специально созданного человеком в нанореакторе, зародыша?

Литература

1. Лен Ж.–М. Супрамолекулярная химия – масштабы и перспективы: (Нобелевская лекция) // Новое в жизни, науке и технике. Сер. Химия. М.: Знание, – 1989. № 2. – С. 3 – 36.

2. Лен. Ж.–М. Супрамолекулярная химия: концепция и перспективы / Пер. с англ. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние РАН, 1998.– 334с.

3. Педерсен Ч. Открытие краун-эфиров: (Нобелевская лекция) // Новое в жизни, науке и технике. Сер. Химия. – М.: Знание. – 1989, № 1. – С. 3 – 13.

4. Крам Д. Получение комплексов «гость–хозяин»: (Нобелевская лекция) // Новое в жизни, науке и технике. Сер. Химия. – М.: Знаниею – 1989, № 1.– С. 13–28.

5. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство. – М.: Мир. – 2001.– 573 с.

6. Бучаченко А.Л. Новые горизонты химии: одиночные молекулы // Успехи химии. –2006. – Т. 75, в. 1. – С. 3–26.

7. Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.:в 2 т./ – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – Т.1. – 480с.; Т.2. – 888с.

8. Пожарский А.Ф. Супрамолекулярная химия. Часть 1. Молекулярное распознавание // Соросовский образовательный журнал. – 1997, № 9. – С. 32 – 39.

9. Пожарский А.Ф. Супрамолекулярная химия. Часть 2. Молекулярное распознавание // Соросовский образовательный журнал. – 1997, № 9. – С. 40–47.

10. Пожарский А.Ф. Самоорганизация // Соросовский образовательный журнал. – 1998, № 9. – С. 52–60.

11. Балашев К.П., Что такое супрамолекулярная фотохимия // Соросовский образовательный журнал. – 1998, № 9. – С. 52 – 60.

12. Дядин Ю.А. Супрамолекулярная химия: клатратные соединения // Соросовский образовательный журнал. – 1998, № 2. – С. 79 – 89.

13. Изумрудов В.А. Явления самосборки и молекулярного «узнавания» в растворах (био)полиэлектролитных комплексов // Успехи химии. – 2008.–Т.77, в.4. – С. 401 – 414.

14. Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. Самоорганизующиеся системы на основе порфиринов // Успехи химии. – 2008.– Т.77, в.1. – С. 60 – 76.

15. Койфман О.И., Мамардашвили Н.Ж., Антипин И.С. Синтетические рецепторы на основе порфиринов и их коньюгатов с каликс[4]аренами // Ин-т химии растворов РАН. – М.: Наука, 2006. – 246с.

16. Койфман О.И., Мамардашвили Н.Ж. Супрамолекулярные комплексы тетрапиррольных макроциклов – основа для развития новых молекулярных технологий // Российские нанотехнологии. – 2009. –Т4, № 5-6. – С. 59– 65.

17. Клаг У.С., Каммингс М.Р. Мир биологии и медицины. Основы генетики. М: Техносфера, 2007. – 896с.

17. Третьяков Ю.Д. Дендриты, фракталы и материалы // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 11. – С. 96 – 102.

18. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 254с.

19. Глазко В.И., Хлопова Н.С., Глазко Т.Т. Нанобиотехнологии в исследованиях молекулярных основ хромосомного и клеточного фенотипов // Нанотехнологии: наука и производство. – 2009. – N4(5). – С. 38 – 42.

20. Вирусология: В 2 т. М.: Мир, 1989. – Т.1. – 340с.

21. Хираока М. Краун-соединения. М.: Мир, 1986. – 363 с.

22. Химия комплексов «гость-хозяин» / Под ред. Ф. Фегтле, Э. Вебера. М.: Мир, 1988. – 511с.

23. Давыдова С.П. Удивительные макроциклы. Л.: Химия, 1989. – 69 с.

24. Накагаки М. Физическая химия мембран. М.: Мир.– 1991.

25. Семчиков Ю.Д. Дендримеры – новый класс полимеров // Соросовский образовательный журнал. – 1998. –№ 12. – С. 45 – 51.

26. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. – 328с.

27. Комаров П.В., Санников И.П., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. Формирование наноразмерных супрамолекулярных агрегатов в растворах цистеина и нитрата серебра // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №11–12. – С.130– 135.

28. Мюллер А., Рой С. Нанообъекты на основе оксидов металлов: реакционная способность, строительные блоки для полимерных структур и структурное многообразие // Успехи химии. – 2002. – Т.71, N12. – С. 1107 – 1119.

29. Компаниец О.Н., Евдокимов Ю.М. Оптические биосенсоры генотоксикантов на основе наноконструкций ДНК и портативных дихрометров // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №3. – С.329–334.

30. Безносов С.Н., Пятибратов М.Г., Федоров О.В. Жгутики архей как матрицы для создания новых наноматериалов // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т4, № 5–6. – С. 144– 148.

31. Черничко Д.И., Хомутов Г.Б. Образование организованных ансамблей наночастиц оксида железа в планарных комплексах молекул ДНК // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, №11. – С. 1379 – 1376.

32. Rotello V. Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology (Nanostructure Science and Technology), Springer. – 2003. – P. 300.

33. Михайлов О.В. Что такое темплатный синтез? // Соросовский Образовательный журнал. – 1999. – Т. 5, № 10. – С. 42–50.

34. Евдокимов Ю.М., Салянов В.И., Семёнов С.В., Скуридин С.Г. Жидкокристаллические дисперсии и наноконструкции ДНК. М.: Радиотехника, 2008. – 296с.

35. Зенгер В. Принципы организации нуклеиновых кислот / Под ред. В.К. Вайнштейна. – М.: Мир. – 1987. – 584 с.

36. Биосенсоры: основы и приложения / Под ред. Э. Тернер, И. Карубе. Дж. Уилсон. – М.: Мир, 1992. – 615 с.

37. Химические сенсоры / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Научный мир. – 2000. –530 с.

38. Рао Ч.Н.З., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. – Новосибирск.: Наука. Сиб. Отделение, 1990. – 519с.

39. Виноградова Л.В., Анионные методы синтеза звездообразных полимеров // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т83, в. 3. – С. 353 – 380.

40. Михайлов О.В. Самосборка металлмакроциклических соединений в нанореакторах на основе биополимер-иммобилизованных матричных систем // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, № 1–2. – С. 43 – 51.

41. Помогайло А.Д. Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. Металлокомплексы как прекурсоры самоорганизованных нанокомпозитов // Рос. хим. ж. – 2009. – Т LIII, №1. – С.140–149.

42. Минкин В.И. Молекулярные компьютеры // Научная мысль Кавказа. – 2004. – №3. – С. 32 – 40.
43. Минкин В.И. Фотоконтролируемые молекулярные переключатели на основе бистабильных стереоциклических органических и координационных соединений // Успехи химии. – 2013 г. – Т.82, в.1. – С.3–26.
44. Алдошин С.М., Зенчук А.И., Фельдман Э.Б., Юрищев М.А. На пути к созданию материалов для квантовых компьютеров // Успехи химии. – 2012 г. – Т.81, в.2. – С.91–104.
45. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям. Серия. Мир материалов и технологий. 2010. – Т.1, 2, 3.
46. Утехина А.Ю., Сергеев Г.Б. Органические наночастицы // Успехи химии. – 2011 г. – Т.80, в.3. – С. 233–249.
47. Коновалов А.И. Супрамолекулярные системы – мост между живой и неживой материей. Известия академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 1. – С.1– 11.
48. ToshimiT., MasudaM., MinamikawaH. Supramolecular Nanotube Architectures based on Amphiphilic Molecules // Chem. Rev. – 2005. –V.105. – P. 1401–1443.
49. Raymo F.M., Stoddart J.F. Interlocked macromolecules // Chem. Rev. – 1999. –V.99. – P. 1643–1663.
50. Tahara K., Tobe Y. Molecular Loops and Belts // Chem. Rev. – 2006. –V.106. – P. 5274–5290.
51. Виноградова О.А, Пышный Д.В. Принципы ДНК-архитектоники – конструирования нанообъектов на основе ДНК // Успехи химии. – 2012. –Т. 81, № 2. – С. 130–157.
52. Киселева Н.Н., Дударев В.А., Земсков В.С. Компьютерные информационные ресурсы неорганической химии и материаловедения // Успехи химии. – 2010. – Т.79, №2. – С.162 – 187.
53. Rossmann M.G., Johnson J.E. Icosahedral Rna Virus Structure // Annal. Rev. Biochem. –1959. 58: 533–573.
55. Режим доступа http://nobeliat.ru
56. Шибаев В.П. Необычные кристаллы или загадочные жидкости // Соросовский образовательный журнал. – 1996, № 11. – С.37–46.
57. Lehn J–M. Programmed Chemical Systems: Multiple Subprograms and Multiple Processing/Expression of Molecular Information // Chem. Eur. J. –2010. – V.6, №12. – P.2097–2102.
58. Lehn J–M. Dynamic Combinatorial Chemistry and Virtual Combinatorial Libraries // Chem. Eur. J. – 1999. V.5, №9. – P.2455–2463.
59. Lehn J–M. Perspectives in Supramolecular Chemistry – From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1990. – B. 29. – P.1304–1319.
60. Hasenknopf B., Lehn J–M., Kneisel B.O., Baum G., Fenske D. Self-Assembly ofa Circylar double Helicate // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. –1996. –B. 35, №16. – P.1838–1840.
61. Lehn J–M. Toward Self-Organization and Complex Matter. Supramolecular Chemistry and Self-assembly – viewpoint // Science – 2002. – V. 295. –P.2040–2043
62. Хмельницкий И.К. Нанохимические компоненты: Учеб.-метод. Комплекс. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. – 218 с.
63. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Карюков Е. В. / Низкотемпературный синтез фаз системы ЦТС и электрофизические свойства керамики на их основе // Журнал прикладной химии. – 2009. –Т. 83, в. 2. – С. 243 – 247.
64. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Карюков Е. В. / Перспектива нанотехнологий в производстве керамических наноматериалов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, в. 12. – С. 1949 – 1952.
65. Валиев К.А. Квантовая информатика: компьютеры, связь и криптография // Вестник РАН. – 2000. – Т. 70, № 8. – С. 688.
66. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2008. – 368с.
67. Donnio B., Guillon D. Liquid Crystalline Dendrimers and Polypedes //Adv. Polym. Sci. – 2006. – V.201. – P.45–155.
68. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. Учебноепособие. – М.: Издат. Экзамен, 2005. – 688с.
69. Balch A.L., Olmstead M.M. Reactions of Transition Metal Complexes with Fullerenes (C_{60}, C_{70}, etc.) end Related Materials // Chem. Rev. – 1998. – V.98, No. 6. – P. 2123–2165.
70. Глик Б., Пастернак Дж. Молекулярная биотехнология: Принципы и применение. – М.: Мир, 2002. – 589 с.
71. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. Молекулярный дизайн, исследование структуры и свойства ионных соединений фуллеренов // Успехи химии. – 2012. – Т.81, №4. – С.336–363.
72. Романовский Ю.М. Тихонов А.М. Молекулярные преобразователи энергии живой клетки. Протонная АТФ-синтаза – вращающий молекулярный мотор // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, №9. – С.931–956.
73. Покропивный В.В., Ивановский А.Л. Новые наноформы углерода и нитрида бора // Успехи химии. – 2008. – Т.77, в.10. – С.899 – 934.
73. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. Carbon Nanostruces // Critikal Reviews in Solid State and materials Sciences. – 2002. – V.27. –3/4. – P 227–356.
74. Фильц О.А., Поройков В.В. Конструирование молекул с заданными свойствами с использованием библиотек структурных фрагментов // Успехи химии. – 2012. – Т.81, в.2. – С.158 – 174.
75. Feinman R. Miniaturisation / Ed. by A. Gilbert. New York.: Reinhold, 1961. – P.282–296.
76. Эрлих Г. Нанотехнологии как национальная идея // Химия и жизнь. – 2008. – №3 – С. 32–37.

Глава 11.
ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Исследования пленок малорастворимых веществ на жидких поверхностях имеет давнюю историю[1]. Поверхностные или двумерные наноструктуры – это слои материалов толщиной от монослоя (долей нанометра) до сотен и тысяч монослоев (до нескольких микрон). Например, металлическими пленками называют такие структуры, в которых толщины сравнимы с длиной свободного пробега электрона. При обычных температурах этот критерий соответствует толщинам до нескольких десятков, иногда даже сотен нанометров.

Как уже отмечалось в главе 3, наноразмерные свойства нанообъектов и наноматериалов обусловлены большой поверхностью границы раздела фаз, большим отношением количества поверхностных атомов к и их общему числу.

Характер межатомных сил на поверхности твердых тел отличается от объемных. Поверхностные атомы имеют меньшие координационные числа. Поэтому происходит перестройка атомной структуры на поверхности преимущественно двумя путями: релаксацией и реконструкцией. **Поверхностная релаксация** – это модифицирование приповерхностного слоя, при которой атомная структура верхнего слоя остается той же, что и у соответствующих атомных плоскостей в объеме, но расстояние между первым и вторым слоем и их взаимное положение изменяется. **Поверхностная реконструкция** – это так же модификация поверхностного слоя, но его структура существенным образом отличается от структуры атомных плоскостей в объеме. **Поверхностная диффузия** связана с перемещением атомов, ионов, молекул и даже кластеров на поверхности конденсированного тела в пределах первого поверхностного слоя атомов (молекул) или поверх него.

Изменение свойств нанообъектов и появление новых свойств обусловлено явлениями, простирающимися на расстояния от долей до сотен нанометров. Поэтому поверхностные наноструктуры также обладают особыми свойствами, отличающими их от объемных материалов (глава 3.3). В тонких пленках твердых тел реализуются такие явления как **эффекты электроформовки, мягкий и восстанавливаемый пробой, А- и В-фриттинг, эффект электронного переключения** и другие. Многие из них проявляются при толщинах меньше некоторой критической величины [1–29].

Для современной электроники и спинтроники, для создания сверхпроводящих структур особое место занимают сверхточные поверхностные структуры, а также сложные гетероструктуры [14, 28] (рис. 2.45). Поэтому важнейшее место в нанотехнологиях занимают методы получения тонких пленок и сложносоставных пленочных структур.

Методы синтеза поверхностных (двумерных) наноструктур или пленочных материалов различного назначения, в общем, представляют собой известные способы получения твердофазных наноматериалов, но имеют и свои отличительные особенности, связанные с нанесением материалов на подложки.

Краткий перечень методов получения поверхностных наноструктур включает **методы получения напыляемых материалов**: вакуумное испарение, электронно–лучевое испа-

---

[1] Еще Плиний Старший и Плутарх знали об «успокаивающем» действии масла на бурное море. В 1774 г Бенджамин Франклин нашел, что одной чайной ложки масла (3–6 мл) достаточно, чтобы «успокоить» пруд площадью 20000м^2. В 1890 г Дж. У.Рэлей установил, что хаотическое движение кусочков камфары на поверхности воды прекращается, если на эту поверхность нанести олеиновую кислоту в количестве, достаточном для образования пленки толщиной всего лишь 1.6 нм. Это позволило оценить размер молекулы олеиновой кислоты и ее молекулярную массу и, таким образом, установить минимальное значение числа А. Авогадро.

Поверхностное натяжение пленок изменяется лишь до тех пор, пока ее удельная поверхность не уменьшится до ~ 0.20 нм^2 на молекулу (точка Поккельс). В этой точке молекулы пленки касаются друг друга, и поверхностная пленка состоит из «плавающих» на поверхности молекул, которые слабо взаимодействуют между собой до тех пор, пока не вступят в непосредственный контакт друг с другом. Сжатие пленки в точке Поккельс приводит к уменьшению полной свободной энергии системы.

рение, ионно–лучевое осаждение, газофазный синтез, пиролиз аэрозоля, термическое испарение в вакууме, магнетронное испарение, твердофазный метод, золь–гель метод и **методы формирования пленок** из них: эпитаксия, метод химической сборки, метод молекулярного наслаивания, метод матричного твердотельного синтеза, трафаретная печать, литографические методы, плазмохимический метод, катодное напыление, катодное восстановление, анодное окисление [15–23, 25–40, 42–46]. Особую роль в получении регулируемых свойств пленочных гетероструктур играют электрохимические методы. Широко используется послойное электроосаждение наногетероструктур (глава 8.2.9) магнитных биметаллических материалов, оксидных полупроводниковых сверхрешеток [46].

Разработан «**прецизионный твердотельный синтез»** – совокупность физических и химических процессов, приводящих к созданию заданной топологии (заданного порядка расположения атомов) в синтезируемой структуре. В твердотельных вариантах синтеза до настоящего времени мало хорошо разработанных общих методов. Полупроводниковые, металлические и диэлектрические тонкие пленки получают в основном методами, которые делятся на четыре группы: **электрохимические, конденсация из паровой фазы в вакууме, кристаллизация из газовой фазы с помощью химических реакций, осаждение из жидкой фазы (раствор–расплав).** Каждый метод имеет свои особенности и применяется для определенного ряда веществ в соответствия с их физическими, химическими свойствами и функциональным назначением синтезируемых слоев [15–36**].**

Исторически первым процессом синтеза слоев вещества с пространственным разделением элементарных стадий является процесс конденсации (М. Фарадей, 1857), однако необходимость поддерживать определенные вакуумные условия на значительный период задержало использование и совершенствование этого метода.

Эффективным для получения прецизионных пленочных структур стал **газофазный синтез** (CVD) [гл . 8.2.3].

Воспроизводимый синтез твердых веществ осуществляется путем **химической сборки** структурных единиц на соответствующих матрицах. Проводя по определенной программе ряд поверхностных реакций бифункциональных молекул веществ, удается монослой за монослоем осуществлять химическую сборку твердых веществ.

Впервые воспроизводимый матричный синтез высокомолекулярных веществ осуществлен в 1962 г. Меррифильдом, а затем В.Б. Алесковским с сотрудниками (1965 г.). Под руководством В.Б. Алесковского был разработан один из вариантов химической сборки – **метод молекулярного наслаивания** (МН) [19–21]. Сущность этого метода заключается в последовательном нанесении на поверхность подходящей подложки (матрицы) ряда монослоев заданного состава посредством необратимой химической сорбции соответствующих молекул. Последние реагируют только с подложкой, но не между собой, и, входя в состав подложки, образуют с нижележащим монослоем те или иные структурные единицы. В конце синтеза подложка, если это необходимо, удаляется химическим или механическим способом.

Эффективно нанесение пленок известными методами коллоидной химии [1–3, 7–11].

В качестве методов создания наноструктурированных пленок с успехом используются литографические методы [30–33].

Обнаруженное в природе явление **самоочищения** биологических объектов позволило создать совершено новые гидрофобные пленочные покрытия [34, 35].

11.1. Эпитаксиальные наноструктуры

Эпитаксиальное осаждение (в вакууме, газовой или жидкой фазе) – технологическая новинка 1950–1960-х годов [16, 27, 28]. В настоящее время это один из основных методов синтеза микро– и наноструктур, полупроводниковых материалов. Эпитаксиальное осаждение представляет собой процесс образования твердого вещества на подложке. Поскольку образование эпитаксиальных слоев идет путем возникновения и слияния кристаллических

зародышей, размеры которых заведомо превышают толщину монослоя, невозможно получить методом эпитаксиального осаждения слой вещества заданной толщины, а, следовательно, точно воспроизвести состав и строение твердых химических соединений.

Эпитаксия – (от греч. *epi* – на и *taxis* – расположение, порядок), **ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого** (подложки). Эпитаксия – это пример **прорастания структуры** по границам раздела твердое – твердое. Эпитаксия как способ нанесения тонких монокристальных пленок (полупроводниковых материалов) на подходящую подложку с целью использования их в интегральных схемах, приборах ночного видения и др. представляет большой технологический интерес. Самопроизвольно ориентировано срастаться могут не только изоморфные кристаллы, но и вещества с совершенно различными структурой и симметрией. Одним из универсальных условий эпитаксии является **геометрическое подобие** узора срастающихся плоских сеток структуры, их совпадение или соответствие. Выращивание тонких полупроводниковых пленок особенно важно в микроэлектронике, где рабочими элементами схем должны служить монокристальные бездефектные тонкие пленки с заданной кристаллографической ориентацией и с совершенной поверхностью. Механическим методами нельзя получить такие пленки потому, что любая механическая обработка создает нарушения поверхностного слоя.

Эпитаксиальное наращивание на монокристальную подложку – метод создания бездефектных тонких пленок. Можно наращивать пленки с чередующейся структурой, с заданным распределением примеси, с определенным типом проводимости. Путем чередования процессов диффузии, травления и эпитаксиального наращивания в одной мельчайшей кристаллической пластине создаются интегральные схемы для электроники, оптики, мембранной и каталитической технологии. Эпитаксиальные пленки наносят напылением в вакууме, электролитическим осаждением, кристаллизацией из растворов, расплавов, конденсацией из газовой фазы, методом транспортных реакций, ионным имплантированием, методом взрыва и т. д.

Границы срастания кристаллов представляют собой планарные дефекты или поверхности раздела, кинетически стабилизированные неравновесными дефектами, не приводящими к изменениям стехиометрии материала. В принципе структуру прорастания можно было бы рассматривать как класс модулированных структур, в котором граница прорастания является периодическим возмущением. Имеется много систем, где периодическое прорастание имеет место на относительно больших расстояниях, приводя к гомологическим рядам структур с большими параметрами ячейки. Примером являются гомологические ряды оксидов вольфрама, ванадия, многочисленных бронз и других веществ.

Эпитаксией созданы новые «алмазоподобные нанокомпозиты» – алмазоподобные аморфные пленки толщиной от 8 – 10 нм до 200 – 250 нм и более. Можно выращивать сверхрешетки из многих десятков чередующихся слоев алмазоподобного диэлектрика и алмазоподобного металла с толщиной 2 – 5 нм каждый, между которыми нет границ. Этот материал даже при сильном многочасовом нагреве сохраняет свою структуру.

Синтез алмазоподобных нанокомпозиционных пленок осуществляют путем первоначальной **плазменной генерации заряженных радикалов углерода и кремния,** управляемым ускорением радикалов разного типа и направлением их на соответствующую подложку. Управляя процессами разделения и ускорения ионов, добиваются, чтобы разные углеродные и кремниевые компоненты сформировали на подложке независимые и произвольным образом переплетенные друг с другом сетки с ячейками атомных масштабов. Каждая из сеток выполняет свою функцию: углерод придает всей структуре твердость и прочность, кремний – эластичность и прочность соединения с подложкой, металл – уникальные электронные свойства. В целом структура, которая много тверже инструментальной стали, обладает эластичностью полимера, а её устойчивость к высоким температурам возрастает на многие сотни градусов. Такие алмазоподобные пленки можно наносить на различные материалы – от металлов до пластмасс и некоторых биополимеров.

Газофазовая эпитаксия (ГФЭ) основана на использовании термически или фотохимически стимулируемых реакций, протекающих в парах химических соединений, в состав которых входят химически связанные атомы элементов, формирующих твёрдые продукты. Широко применяется методика осаждения пленок из металлорганических соединений (metal organic vapor phase epitaxy – MOVPE). Например, плёнки GaAs можно получить из паров сложного летучего соединения $Ga(C_2H_5)_2Cl{\cdot}As(CH_3)_3$ или из смеси паров $Ga(CH_3)_3$ и AsH_3.

Возможен рост эпитаксиальных пленок при конденсации паров соединения на ориентирующую подложку, охлажденную до температур, близких к температуре жидкого азота (создаются неравновесные условия). Так, процессы формирования ориентированных пленок теллурида кадмия на аморфной подложке в неравновесных условиях объясняются солитонным механизмом гетероэпитаксии. Он предполагает послойную организацию дисперсных частиц новой фазы за счет распространения вдоль границы дисперсная частица – подложка дислокаций в виде квазичастиц или солитонов. При этом наблюдается самоорганизация ансамбля частиц теллурида кадмия на аморфной подложке.

Молекулярно–лучевая эпитаксия (МЛЭ) (molecular-beamepitaxy, MBE) – усовершенствованный старый, широко используемый метод получения металлических пленок испарением вещества в вакууме [16, 27]. Особенностью современного метода МЛЭ является использование чистых источников испаряемых материалов, сверхвысокий вакуум, точный контроль температуры подложки, различные методы диагностики растущей пленки в сочетании с компьютерной системой управления параметрами процесса. Процесс МЛЭ – это испарение и конденсация вещества в сверхвысоком вакууме ($P < 10^{-9}$ мм рт. ст.). Его проводят в специальной камере, схематически изображенной на рис. 11.1 в установках, одна из которых приведена на рис. 11.2.

Наличие вакуумного шлюза позволяет менять подложки, сохраняя высокий вакуум. Для уменьшения давления остаточных газов вся свободная площадь камеры ограждается экранами, охлаждаемыми жидким азотом. Эффузионные испарительные ячейки (**эффузия – медленное истечение газа через малое отверстие)** выполняются из тугоплавкого материала, например нитрида бора. После откачивания камеры МЛЭ охлаждают экран жидким азотом и испарители выводят на требуемую температуру, затем нагревают подложку. Для нанесения слоя арсенида галлия ее температура должна составлять около 600°С, для кремния – не ниже 800°С. Процесс роста слоев начинается при открытии основной заслонки и заслонок соответствующих испарителей.

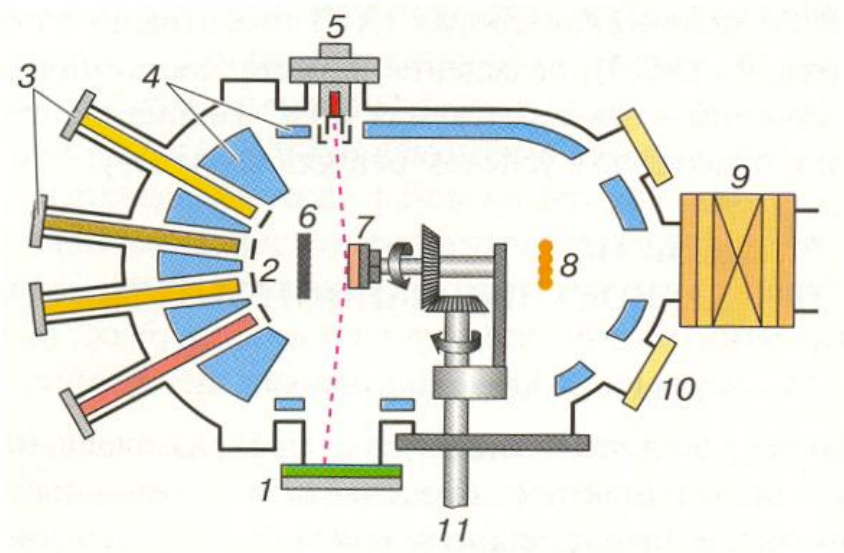


Рис. 11.1. Схематическое изображение ростовой камеры установки МЛЭ:
1 – флуоресцентный экран дифрактометра, 2 – заслонки эффузионных испарительных ячеек, 3 – эффузионные испарители с веществом, 4 – экраны с азотным охлаждением, 5 – электронная пушка дифрактометра, 6 – основная заслонка, 7 – вращающийся держатель подложки, 8 – ионизационный индикатор 9 – шлюзовой клапан с вакуумным шлюзом для смены образцов, 10 – смотровое окно, 11 – ось двигателя для вращения подложки и питание нагревателя подложки. Пунктиром показан ход электронного луча дифрактометра [16]

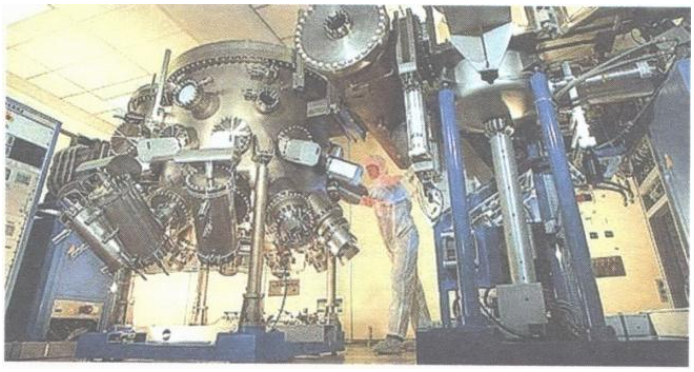


Рис. 11.2. Устройство для молекулярно-лучевой эпитаксии [33]

Сверхвысокий вакуум и малая скорость поступления атомов на растущую поверхность (примерно 10^{14}– 10^{15} атомов в секунду) приводят к эпитаксиальному росту пленок посредством практически монослойного заполнения растущей поверхности, обеспечивая исключительно точное управление границами раздела фаз и их химическим составом. В процессе МЛЭ возможен непосредственный контроль состава газовой фазы (масс–спектроскопия), параметров слоев кристаллические структуры (методами диффракции быстрых или медленных электронов), химического состава нанесенной пленки (оже–спектроскопия), толщины (эллипсометрия). Аналитические датчики могут быть размещены в высоковакуумной камере установки. Достоинствами МЛЭ являются:
1) получение нанокристаллов высокой чистоты благодаря высокой чистоте потоков вещества в высоком вакууме; 2) выращивание сверхтонких нанопленок контролируемой толщины; 3) создание гладких бездефектных поверхностей за счет ступенчатого механизма роста; 4) создание гетероструктур с заданными сложными профилями состава и поверхности; 5) получение структур с определенными внутренними напряжениями. Использование масок в ходе роста и «рисование» молекулярными пучками позволяют создавать на поверхности положки трехмерные, монолитно интегрированные структуры. На рис. 2.44 представлен снимок на электронном микроскопе высокого разрешения многослойной гетероструктуры. На рис. 11.3 представлена электронная фотография границы срастания металлического никеля и оксида алюминия, а на рис. 12.17 – эпитексиальная пленка высокотемпературного сверхпроводника.

Обладая всеми указанными достоинствами, метод молекулярно-лучевой эпитаксии имеет существенный недостаток – высокую стоимость [16, 27].

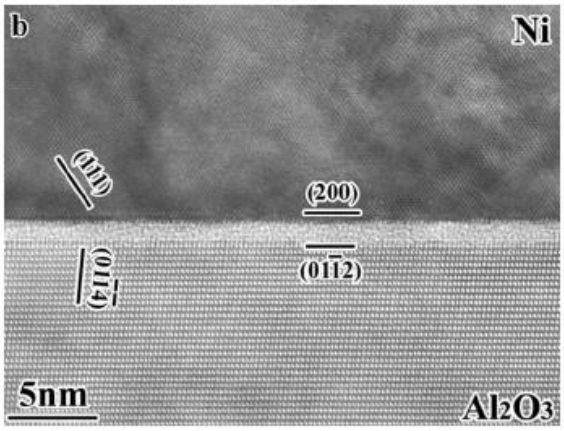


Рис. 11.3. Высокоразрешающая электронная микроскопия межфазной границы между никелем и Al_2O_3 [29]

В процессе роста некоторых гетероэпитаксиальных слоев происходит поверхностная диффузия атомов с формированием массива кластеров (наноостровков, квантовых точек). Подобное самопроизвольное выстраивание атомов в упорядоченную структуру при опре-

деленных условиях на поверхности – это самосборка. Обеспечив «правильные» условия и наладив доступ нужного количества атомов, можно выращивать атомные структуры в неограниченных количествах без больших энергетических затрат. На рис. 2.13 показано изображение квантовой точки (пирамиды), образованной атомами германия на поверхности кремния (в многослойной гетероструктуре Ge/Si).

Длина пирамиды 10 нм, высота 4 нм. Каждый скругленный элемент в структуре представляет собой атом германия. Такая пирамида образуется самопроизвольно за несколько секунд в результате процесса, названного «самосборкой». При вакуумном испарении GeSi на кристаллической поверхности кремния осаждаются атомы германия и собираются зародыши кристаллов (двумерные кластеры – пирамиды – квантовые точки), размеры и плотность которых зависят от количества напыляемого германия. Явление формирования квантовых точек в системе GeSi объясняется несоответствием параметров кристаллических решеток элементов на 4%. Это приводит к возникновению в структуре SiGe значительных упругих напряжений, релаксация которых при определенных условиях происходит за счет генерации дислокаций, их пространственному упорядочению и зарождению на них таких же упорядоченных зародышей – квантовых точек.

Спонтанное формирование периодически упорядоченных наноструктур на поверхностях и в эпитаксиальных пленках полупроводников является одним из проявлений самоорганизации в конденсированных средах. Спонтанно упорядоченные наноструктуры разделяют на четыре класса: структуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках полупроводников; периодически фасетированные поверхности; периодические структуры плоских доменов (например, островков монослойной высоты); упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков в гетероэпитаксиальных рассогласованных слоях [50].

Массивы квантовых точек получают методами МЛЭ и ГФЭ путем нанесения покрытий InAs толщиной более одного монослоя на подложку GaAs.

Эпитаксиальной кристаллизацией получают плоские микроструктуры заданной геометрии и наноструктуры с «узорами» (рис. 11.4, 11.5) [14]. Так при совместном испарении нанопорошков Ag_2O и SiO при температуре 1270^oC в результате химического взаимодействия оксидов получаются жидкие капли серебра, покрытые тонким слоем SiO_x. Постепенное охлаждение системы сопровождается кристаллизацией, возникновением неравномерных микронапряжений в материале и самоорганизацией наноузоров на поверхности сферулл.

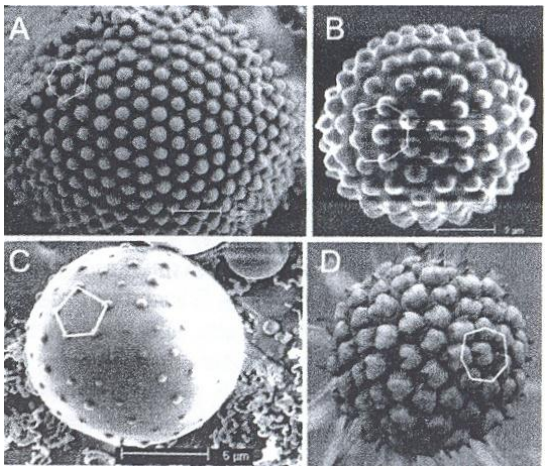


Рис. 11.4. Узор (паттерн) на поверхности сферуллы [14]

На поверхности сферической микроструктуры (сферуллы) узоры из наночастиц сформированы путем создания неравномерных напряжений в процессе кристаллизации. На конических микроструктурах в таких же условиях получился рисунок со спиральным узором (рис. 5.54). Строение спиралевидных узоров описывается с помощью ряда Фибоначчи.

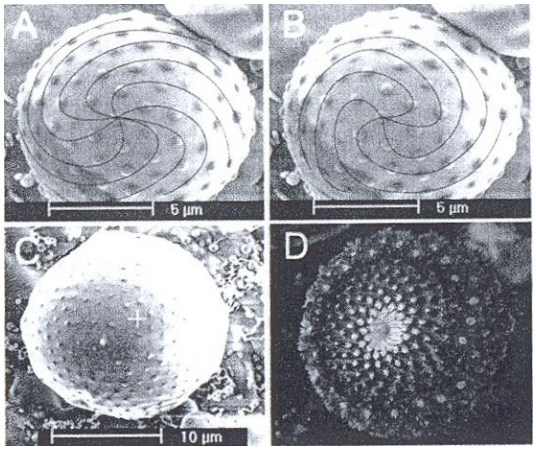


Рис. 11.5. Спиралевидные узоры на поверхности сферуллы [14]

Различают несколько механизмов роста пленок:

– механизм **послойного** роста пленок характерен для систем, в которых атомы пленки связаны сильнее с подложкой, чем между собой, поэтому рост следующего слоя не начинается, пока не завершено формирование предыдущего слоя (двумерный рост);

– механизм **островкового** роста наблюдается для систем, в которых атомы пленки связаны сильнее между собой, чем с подложкой (в этом случае островки зарождаются и растут прямо на поверхности подложки);

– механизм послойно-островкового роста представляет собой промежуточный вариант: после завершения формирования двумерного слоя идет рост островков [6, 8].

11.2. Применение кластерных пучков для нанесения пленок

Для напыления тонких пленок используют **низкоэнергетические кластерные пучки.** В методе **кластерных ионных пучков** (см. глава 6.2.) используют поток заряженных жидких кластеров [23]. Достоинством метода ионных кластеров является возможность управлять энергией падающих частиц. Малая скорость роста пленок вследствие малого массопереноса и малый поток энергии для напыления (0.1 – 1 Вт·см$^{-2}$) позволяют использовать его для малых элементов микроэлектроники. Например, скорость напыления цезия с кластерами по 10^3 – 10^4 атомов составляет 4 нм/с, скорость напыления пленки серебра составляет 74 нм/с, цинка – 100 нм/с.

Ионно–лучевое распыление (осаждение) кобальта с двухсеточным источником ионов проводят на основе двухкаскадного самостоятельного разряда с холодным полым катодом [23, 38]. В условиях вакуума (10^{-2} – 10^{-4} Па) на небольших расстояниях ионный пучок и поток распыляемого материала транспортируются без рассеяния, что позволяет контролировать процесс зарождения и формирования пленок заданной толщины и площади [38].

Используют **пучки нейтральных твердых кластеров** малой энергии [23]. В этом случае напыление кластерного пучка сочетается с одновременным ростом самой мишени, и растущая пленка состоит из напыляемой мишени с внедренными в нее кластерами (рис. 11.6, 11.7). Другими методами пленки такой структуры не получаются.

Процесс взаимодействия пучка кластеров с поверхностью может быть различным [23]. Если скорость кластеров в пучке мала по сравнению со скоростью звука, то жидкий кластер растекается по поверхности и при оптимальном режиме образуется стабильная пленка. Например, у кластеров Mo оптимальная энергия составляет ~ 10 эВ на атом, локальная температура поверхности достигает 8000 К, что обеспечивает образование качественной пленки на поверхности металлов (рис. 11.7 в). Другой предельный случай реализуется, если скорость кластеров в пучке превышает скорость звука. Тогда при столкновении кластера с поверхностью формируется ударная волна, создающая поверхностные кратеры, релаксирующие при остывании, и получается гладкая поверхность.

Рис. 11.6. Пленки, формируемые кластерами Mo_{1043} с кинетической энергией 0,1 эВ на атом (а), 1 эВ на атом (б), 10 эВ на атом (в) при взаимодействии с поверхностью Mo (001) [23]

Использование кластерных пучков позволяет получать однородные тонкие пленки различных материалов (металлические, диэлектрические, полупроводниковые, органические и т.д.) Прозрачные пленки с вкрапленными кластерами близких размеров используют в оптической электронике (они могут служить оптическими затворами из-за нелинейной прозрачности).

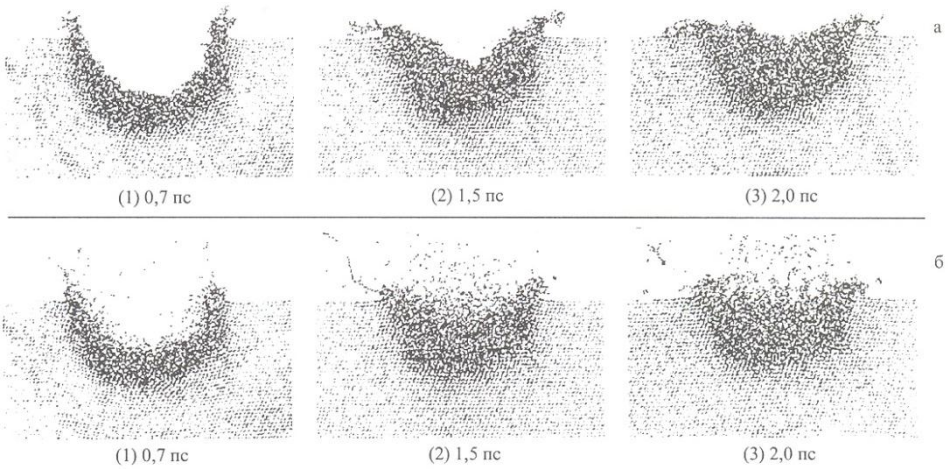


Рис. 11.7. Результаты столкновений кластеров Ar (а) и CO_2 (б) с поверхностью алмаза (вид сбоку) [23]

Пленки с внедренными кластерами магнитных материалов (Fe, Co, Ni) являются магнитными наноструктурами и подобны доменным магнитным материалам. Достоинства магнитных пленочных структур состоят в следующем.

1. Размеры магнитных кластеров в несколько раз меньше размеров обычных магнитных доменов, поэтому для них уменьшается магнитное поле насыщения.

2. Близкие размеры кластеров обеспечивают более высокую точность и избирательность приборов, использующих такие материалы.

3. Возможность менять тип и размер внедряемых кластеров позволяет управлять параметрами магнитных пленок.

Направляя пучок кластеров определенного размера на тонкую фольгу, можно проделать в ней дырки и приготовить таким способом сита. При воздействии кластерных пучков на поверхности тонкой фольги образуются крупные порядка 1 мкм отверстия (при размере кластера ~ 10 нм), а при обработке атомными пучками, отверстия составляют диаметр порядка 8 нм.

Кластерные пучки используют для чистки и эрозии поверхностей. Например, скорость эрозии поверхности меди достигает 70 нм/с. При этом под действием ударов кластеров формируется особая микроструктура поверхности. На первой стадии бомбардировки быстрыми кластерами на поверхности возникают кратеры и каналы, их последующая эволюция приводит к малой высоте неровностей поверхности.

11.3. Химическая сборка поверхностных наноструктур

Метод химической сборки (ХС) и его разновидности – метод молекулярного наслаивания (МН), атомно–слоевая эпитаксия (АСЭ) – основаны на образовании поверхностных химических соединений при хемосорбции компонентов из газовой фазы [6–13, 16–22]. Благодаря возможности реализовать практически монослойную хемосорбцию компонентов, формирование кристаллических структур происходит по слоевому механизму, т.е. без образования трехмерных зародышей. Это позволяет получать сплошные пленки при толщинах в несколько монослоев вещества (менее 1 нм). Используют этот метод в основном для синтеза наноструктур бинарных соединений.

11.3.1. Метод молекулярного наслаивания

В методе **молекулярного наслаивания** [13, 19] предусмотрена адсорбция на поверхности матрицы молекул или определенных функциональных групп, которые способны реагировать с низкомолекулярным реагентом с образованием устойчивого соединения. Получающееся соединение должно обладать активными группами, способными к дальнейшим взаимодействиям. Благодаря серии последовательных химических реакций осуществляется наращивание слоев структурных единиц заданного состава. Основная особенность химической сборки заключается в том, что процесс формирования слоя контролируется не термодинамикой фазовых переходов, а термодинамикой микрореагентов химических реакций, и проведение реакций в неравновесных условиях приводит к устойчивости синтезируемой структуры. Неравновесность процесса легко достигается значительным избытком реагента и быстротой удаления газообразных продуктов реакции. Метод позволяет синтезировать нано– и микроструктуры на поверхности твердых веществ путем многократного чередования химических реакций по заданной программе. Толщина образующегося слоя определяется не временем синтеза или интенсивностью потока вещества, а количеством повторяющихся реакционных циклов. Благодаря малой энергии активации поверхностных реакций химическую сборку обычно проводят при достаточно низких температурах (25–400°С), что значительно снижает влияние диффузионных процессов и позволяет получать многослойные структуры с резкими границами. Температура подложки T_s должна иметь промежуточное значение между критическими температурами конденсации реагентов T_A, T_B и продукта реакции T_{AB} (T_A, T_B<T_S<T_{AB}) для предотвращения физической конденсации исходных реагентов А и В. На рисунке 11.8 представлены схемы процессов химической сборки и атомно–слоевой эпитаксии пленок сульфида цинка.

Для осуществления **химической сборки по методу МН** необходимо активировать поверхность функциональными группами, компоненты которых являются составляющими связующего слоя.

Растворы реагентов применяют и для получения тонких слоев неорганических соединений методами химической металлизации, щелочного оксидирования, фосфатирования или хроматирования, которые в настоящее время нашли широкое применение в машиностроении для защиты поверхности металлических изделий.

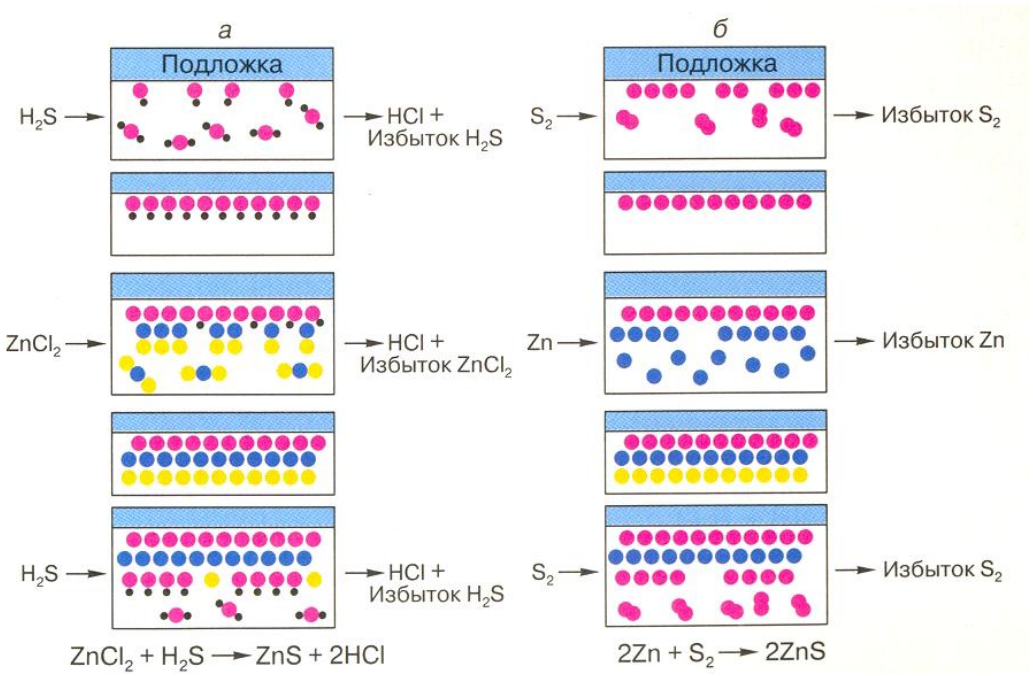


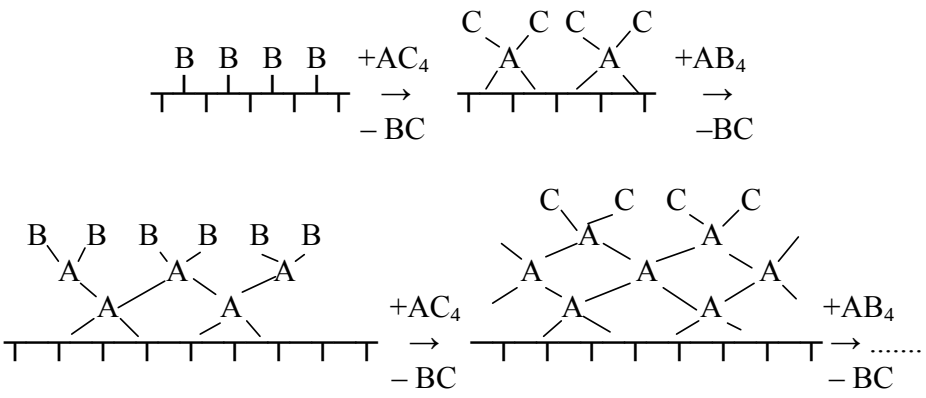
Рис. 11.8. Схема процесса химической сборки по методу молекулярного наслаивания (а) и атомно–слоевой эпитаксии (б) в растворах [19]

Основная особенность этих методов заключается в использовании смесевого режима, при котором конечный продукт образуется из смеси реагентов при смещении равновесия в сторону образования наиболее труднорастворимого вещества. Непременным условием синтеза слоев этим методом является проведение после каждой стадии адсорбции реагентов стадии удаления их избытка и продуктов реакций, например промывкой растворителем. Если не удалять избыток реагентов, то синтез слоя будет проходить в условиях «смесевого режима» и толщину растущего слоя не удастся прецизионно контролировать.

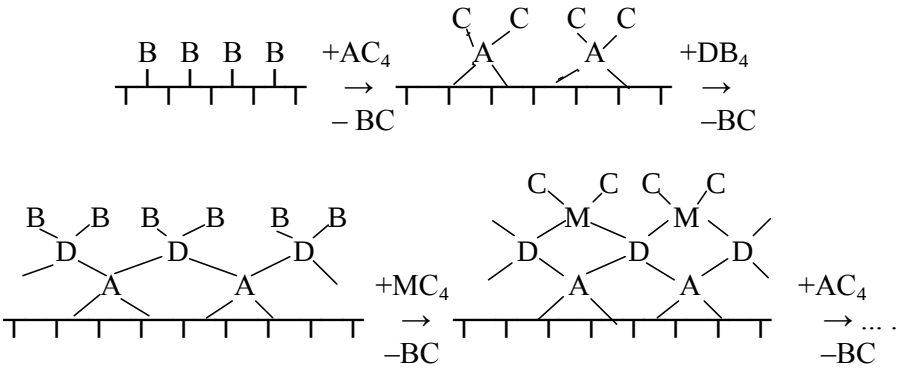
Метод молекулярного наслаивания дает возможность производить химическую сборку вещества из заданных составных частей, располагая их на поверхности твердого тела (матрицы) по заданному плану [13, 19]. Это позволяет вести направленный синтез твердых веществ с заданными свойствами. В качестве матриц могут быть использованы простые и сложные вещества.

Химическая сборка предусматривает **многократное чередование реакций** образования монослоев, которое в дальнейшем приводит к созданию слоя требуемой толщины. Метод молекулярного наслаивания позволяет создать слои однородного состава, а также различной химической природы.

Получение слоев **одинаковой** химической природы можно представить следующей схемой:



Получение слоев из веществ **разной** химической природы можно представить таким образом:



При этом исключается протекание параллельных реакций вне поверхности твердого тела.

Например, при взаимодействии силикагеля с хлоридом кремния (IV) на первой стадии происходит взаимодействие хлорида кремния, взятого в избытке с гидроксилированной поверхностью твердого вещества:

$$m(\equiv Si–OH) + SiCl_4 \rightarrow (\equiv Si–O–)_mSiCl_{4-m} + mHCl.$$

На второй стадии производят удаление непрореагировавшего хлорида кремния и образовавшегося хлороводорода. На третьей стадии проводят гидролиз хлорсодержащего продукта на поверхности силикагеля парами воды:

$$(\equiv Si–O–)_mSiCl_{4-m} + (4–m)H_2O \rightarrow (\equiv Si–O–)_mSi(OH)_{4-m} + (4–m)HCl.$$

В результате этой реакции на поверхности появляются гидроксильные группы, связанные с кремнием. На четвертой стадии производят удаление непрореагировавшей воды и образовавшегося хлороводорода.

Далее стадии повторяются:

$$(\equiv Si–O–)_mSi(OH)_{4-m} + SiCl_4 \rightarrow (\equiv Si–O–)_mSiO_{4-m}SiCl_m + (4–m)HCl,$$

$$(\equiv Si–O–)_mSiO_{4-m}SiCl_m + mH_2O \rightarrow (\equiv Si–O–)_mSiO_{4-m}Si(OH)_m + mHCl,$$

$$(\equiv Si–O–)_mSiO_{4-m}Si(OH)_m + SiCl_4 \rightarrow (\equiv Si–O–)_mSiO_{4-m}SiO_mSiCl_{4-m} + mHCl.$$

Таким образом, результатом каждого цикла реакций является достраивание решетки твердого вещества монослоем кремний-кислородных структурных единиц. Таким методом получают силикатные пленки и пористые наноструктуры.

Для проведения последовательных реакций цикла молекулярного наслаивания необходимо выполнение следующих условий:

1) каждая последующая стадия должна совершаться после полного завершения предыдущей (необходимо полное удаление непрореагировавшего исходного низкомолекулярного вещества);

2) температурный режим процесса определяется температурой разложения функциональных групп и низкомолекулярного соединения;

3) необходимо обеспечивать постоянную избыточную концентрацию низкомолекулярного вещества для практически полного замещения функциональных групп на поверхности твердого вещества.

Методом молекулярного наслаивания можно синтезировать сплошные и равномерные слои вещества с точностью до одного монослоя толщины.

Используя на разных стадиях молекулярного наслаивания заданные низкомолекулярные соединения, можно регулировать по программе химический состав и строение многоатомных слоев. Различное расположение монослоев с разной химической природой может оказывать существенное влияние, например, на каталитическую активность вещества.

Так, на каталитическую активность фосфорно-ванадиевых катализаторов существенное влияние оказывает расположение моноатомных слоев.

В реакциях молекулярного наслаивания создают многокомпонентные монослои с заданным соотношением и размещением в них структурных единиц различной химической природы.

11.3.2. Реакции ионного наслаивания

Реакции ионного наслаивания [17, 18] на поверхности подложек проводят с помощью специальных автоматизированных установок двух типов. Установки первого типа предназначены для синтеза слоев на поверхности блочных подложек путем последовательного погружения образца в растворы с реагентами. Они состоят из химических сосудов с реагентами, электрохимического привода с кассетой для образцов и блока управления на основе персонального компьютера. В химическом сосуде с раствором катионсодержащего реагента, например $Pb(NO_3)_2$ (самый простой случай), на поверхности подложки происходит адсорбция катионов Pb^{2+}. Далее удаляют избыток реагента и продуктов реакции. На стадии обработки анионсодержащим раствором Na_2S в другом химическом сосуде происходит адсорбция анионов S^{2-} (или HS^-) и взаимодействие с Pb^{2+}. В результате цикла $Pb^{2+} + S^{2-} = PbS$ на поверхности образуется один нанослой синтезируемого вещества PbS. При многократном повторении циклов толщина слоя увеличивается до заданных величин.

Этот метод используют для нанесения нанослоев сульфида цинка. Взаимодействие адсорбированных аквакомплексов Zn^{2+} с анионами HS^- приводит к образованию малорастворимого прочного соединения ZnS (произведение растворимости составляет $\sim 1 \cdot 10^{-25}$). Молекулы воды при этом «выдавливаются» из координационной сферы катионов цинка и после высушивания образуется слой безводного ZnS.

Другой вариант синтеза слоев на поверхности дисперсных подложек предусматривает использование **проточной установки** [18]. В этом случае вещество, на которое наносят слой, находится неподвижно в химическом реакторе, в который поочередно заливают растворы реагентов и промывные жидкости. Последовательность обработки задают с помощью блока управления. С помощью данных установок в результате десятков, сотен или более циклов наслаивания могут быть получены тонкослойные структуры (порядка нескольких единиц или долей нанометра) с заранее заданной программой.

В результате реакций на поверхности может образоваться как сплошной слой новых структурных единиц (монослой), так и неоднородный. При протекании некоторых реакций из-за неполного заполнения поверхности при адсорбции одного из реагентов или удалении не всего реагента на стадии отмывки можно ожидать «островкового» механизма роста слоя толщиной, превышающей в зоне роста толщину монослоя. Таким образом, определение условий синтеза методом ионного наслаивания представляет довольно сложную задачу, поскольку приходится контролировать свыше 10 условий синтеза (включая и pH нескольких растворов реагентов, pH промывных жидкостей, время обработки и т.д.). Не достаточно ясна ситуация выбора условий оптимального синтеза, так как не решены системные задачи необратимой адсорбции для большинства ионообменников.

Ионное наслаивание осуществляют также на основе окислительно–восстановительных процессов [18]. Выделяют два типа таких реакций. К первому относятся реакции, в которых **адсорбироанный катион окисляется** ($Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$) **или восстанавливается** ($Ag^+ \rightarrow Ag$), либо адсорбированный анион восстанавливается ($Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$). При этом участвующие в процессе и находящиеся в растворе молекулы или ионы окислителя или восстановителя не входят в состав образующегося слоя. Ко второму типу относятся окислительно-восстановительные реакции, в результате которых **окислитель или восстановитель**, а возможно и продукт его химического превращения, **включается в состав слоя**, и на поверхности образуется многокомпонентный нанослой (например, $Sn^{2+} + MoO_4^{2-} \rightarrow SnMoO_4$).

Существует группа **«сопряженных» процессов ионного наслаивания**, при проведении которых на поверхности происходит не только окислительно–восстановительная реакция одного из указанных выше типов, но и адсорбция других катионов или анионов с образованием труднорастворимого соединения. Например, при обработке адсорбированного слоя Ce^{3+} раствором, содержащим H_2O_2 и OH^-, происходит окисление $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ и наблюдается адсорбция H_2O_2 и OH^- с образованием нанослоя $Ce(OH)_2O$.

Кроме реакций с участием катионов и анионов, к реакциям ионного наслаивания можно отнести и многочисленные процессы с участием реагентов в молекулярной форме или в виде наночастиц коллоидных растворов. Методы синтеза с использованием таких реагентов можно определить **как ионно–молекулярное и ионно–коллоидное наслаивание.**

11.4. Получение пленок из растворов золь-гель методом

Получение пленок из растворов золь–гель методом – многостадийная технология [7, 10, 11, 24, 50, 51].

На первой стадии получают **высокодисперсную коллоидную систему – золь** (гл. 8.1.12). Состав золя соответствует составу формируемых пленок. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению дополнительных связей между частицами в растворе и способствует гелеобразованию. При дальнейшем повышении объемной концентрации дисперсной фазы (равно как и при увеличении удельной поверхности) постепенно изменяются пластические свойства геля.

Вторая стадия – нанесения золя или геля на подложку осуществляется различными методами: 1) методом испарения растворителя, 2) методом мелкодисперсного распыления; 3) центрифугированием; 4) методом движущегося мениска; 5) гидротермальным методом и др.

Последующий этап – удаление из пленки растворителя. Удаление растворителя производят, как правило, термообработкой (при этом происходит либо испарение растворителя, либо разложение прекурсора, как правило, металлорганического соединения). Для некоторых пленок проводят дополнительную термообработку с целью кристаллизации нужной фазы. Метод разложения металлорганического соединения (Metalorganic Deposition MOD) в большинстве случаев является завершающей стадией золь-гель метода получения тонких пленок.

Золь–гель метод используют для нанесения пленок оксидов и гидроксидов металлов, солей неорганических и органических кислот, алкоксидов и т.д. Среди солей неорганических кислот чаще используют хлориды. В случае алкоксидов и карбоксилатов металлов достигается высокая гомогенность исходного золя, который в дальнейшем подвергают термической обработке. Гидролиз алкоксидов металлов лучше всего проводить в водном растворе, а карбоксилатов – в спиртовом растворе.

11.5. Метод испарения растворителя

Значительное развитие получил метод формирования поверхностных наноструктур непосредственно из наночастиц, сформированных в коллоидных растворах [7]. На рис. 11.9 приведена схема получения упорядоченных структур из коллоидных частиц. Наночастицы сначала получают в водной среде, затем переносят в органические растворители (например, содержащие тиолаты для наночастиц золота). Эти процессы позволяют регулировать в широких пределах размеры, форму частиц и их агрегатов.

Метод дает возможность варьировать в широких пределах размеры частиц, структуру которых достаточно надежно можно контролировать современными методами. Изменяя состав раствора, можно регулировать оболочку адсорбционного или лигандного слоя и тем самым электронные свойства наночастиц и пленок на их основе. Важнейшая черта эволюционных процессов в коллоидных системах заключается в возникновении упорядоченных структур различного масштаба (нано–, мезо–, микро– и макроструктуры) и мерности (двумерные, одномерные и нульмерные).

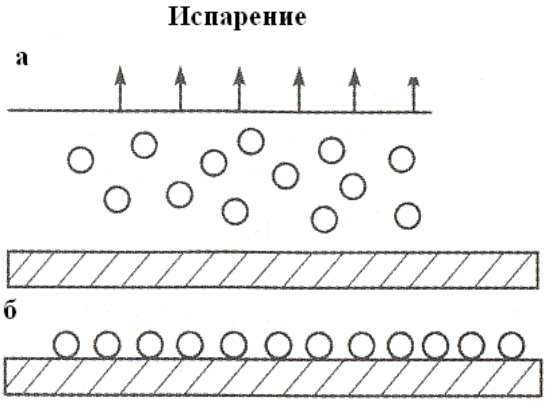


Рис. 11.9. Схема получения упорядоченных структур из наночастиц методом испарения растворителя: а – система до испарения; б – после испарения [54]

На рис. 11.10 представлена схема последовательной сборки полислойного композиционного материала латекс ПС– SiO_2.

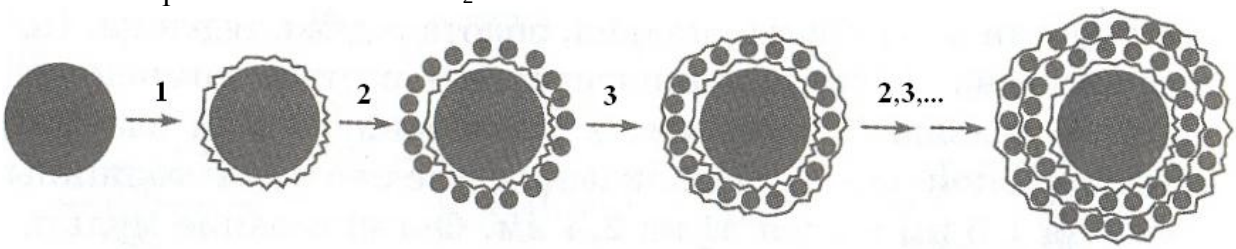


Рис. 11.10. Схема последовательной сборки полислойного композиционного материала на основе латекса ПС, SiO_2, и ПДАМАХ:
1) адсорбция полиэлектролита; 2) адсорбция золя SiO_2; 3) адсорбция поликатиона и далее повторение операций по заданной программе [25]

На частицу водной дисперсии синтетического каучука наносят слой диаллилметиламмонийхлорида (ПДАМАХ), затем частицы золя SiO_2 (диаметр ~ 25 нм). По необходимости процесс повторяют по заданной программе. Толщины слоев полимер–SiO_2 нарастают сначала 60, потом 120 и 240 нм. В качестве промежуточных операций при нанесении многослойных структур используют испарение растворителя.

11.6. Метод центрифугирования

Метод центрифугирования используют для формирования пленок из уже готовых наночастиц неорганической природы или полимеров под действием центробежных сил [25]. Метод включает следующие стадии формирования пленок: **нанесение, разгонка, сброс и испарение.** На первых двух стадиях избыток жидкости или дисперсной фазы подается на пластину и полностью смачивает ее за счет вращения, как правило, с небольшой начальной частотой вращения (сотни оборотов в минуту). На стадии сброса частота вращения ω резко увеличивается (до тысяч об/мин), и поток жидкости движется радиально под действием центростремительной силы. С течением времени скорость уменьшения толщины пленки, обусловленная конвективным потоком, движущимся под действием центростремительных сил, снижается, (скорость конвективного потока для ньютоновской жидкости пропорциональна кубу толщины пленки), и в результате становится сравнимой со скоростью уменьшения толщины за счет испарения растворителя. Вязкость в слое резко возрастает и конвективный поток жидкости прекращается. На последней стадии изменение толщины пленки происходит только за счет испарения растворителя.

Важной особенностью покрытий, получаемых методом центрифугирования, является **сглаживание или планаризация рельефа** подложки [25].

Одним из эффективных способов изменения толщины и свойств формируемой пленки является изменение температуры подложки и (или) раствора. Повышение температуры подложки способствует увеличению скорости испарения растворителя и увеличению толщины формируемой пленки. Процесс сушки в этом случае протекает в направлении от нижних слоев к верхним. Это предотвращает формирование поверхностного скин–слоя, затрудняющего удаление растворителя из нижних слоев пленки и, соответственно, агрегирование полимерных частиц, ведущее к их более плотной упаковке.

11.7. Метод движущегося мениска

В методе **движущегося мениска** раствор подается через мелкопористый валик, служащий одновременно фильтром [44]. Подложка (обычно стекло четырехугольной формы) движется над валиком на расстоянии, обеспечивающем смачивание подложки и образование мениска. В отличие от метода вытягивания из раствора в данном случае не происходит загрязнения раствора в результате контакта с подложкой, что позволяет значительно снизить дефектность получаемых пленок. Пленкообразующий материал поступает под давлением и проходит через пористый материал валика, образуя на подложке мениск. Излишки раствора стекают в резервуар, проходят систему фильтрации и вновь поступают в систему нанесения.

Толщина покрытия может быть изменена путем изменения скорости подачи подложки. Метод движущегося мениска особенно подходит для нанесения слоев на подложки прямоугольной формы (например, в технологии дисплейных панелей) достаточно большого размера (40×40 см) с толщиной покрытия от 50 нм до 10 мкм и однородностью по толщине ± 5%.

11.8. Метод мелкодисперсного распыления

Метод мелкодисперсного распыления (Liquid Source Chemical Misted Deposition – LSCMD) растворов через форсунки часто используют на начальных этапах развития золь-гель метода для получения покрытий на образцах с большой поверхностью [24, 50]. Технология подобна распылению жидкого металла, описанная в главе 7.3.3. Для получения пленок изменяются режимы истечения исходных растворов.

11.9. Гидротермальный метод

Особенность гидротермального метода (глава 8.2.17) получения пленочных материалов заключается в том, что в автоклав помещают подложку, исходное вещество и растворитель [24, 54–56]. В качестве исходных веществ, как и в золь–гель методе (глава 8.1.11), используются гидроксиды и алкоксиды металлов, а также соли неорганических и органических кислот. При нагревании под давлением растворимость исходных веществ увеличивается, а с понижением температуры процесса происходит осаждение на поверхность подложки тонкой пленки оксидов или других соединений металлов. Результаты исследований полученных этим методом тонких пленок показали, что они обладают недостаточно однородной заданной толщиной, низкой воспроизводимостью физико-химических свойств. Это ограничило распространение данного метода.

11.10. Нанесение пленок методом Ленгмюра–Блоджетт

В 1917 г Ленгмюр разработал новый экспериментальный метод изучения мономолекулярных пленок. Он показал, что для пальмитиновой, стеариновой и церотиновой кислот ($C_{15}H_{31}COOH$, $C_{17}H_{35}COOH$, $C_{25}H_{51}COOH$) предельная площадь в точке Поккельс

одинакова и составляет 0.21 нм^2 на молекулу. Тот факт, что увеличение длины углеводородной цепи от 16 до 26 атомов углерода не влияет на предельную площадь, означает, что в точке Поккельс молекулы ориентированы вертикально. Объем молекулы пальмитиновой кислоты, рассчитанный из молекулярного веса и плотности кислоты, составляет 4.95 нм^2, на поверхности жидкости занимает площадь 0.21 нм^2, следовательно, ее ширина ~ 0.045 нм, а длина – 2.3 нм. Таким образом, исследуя мономолекулярные пленки, можно получить информацию о форме, ориентации и размерах молекул. Длинные молекулы кислот, ПАВ (число атомов углерода больше 8) ориентируются перпендикулярно поверхности жидкости, полярные головы направлены к воде, а углеводородные хвосты – к воздуху. Короткие молекулы кислот, ПАВ стремятся расположиться к поверхности жидкости плоско.

Метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет послойно наращивать на подложках упорядоченные (кристаллические) молекулярные пленки с желаемым числом слоев. Этот метод является единственным, с помощью которого на гладкие подложки можно наносить сплошные ориентированные органические пленки известной и контролируемой толщины (например, с точностью 2.5 нм).

Метод Ленгмюра–Блоджетт исторически предшествовал процессу самосборки и широко использовался для подготовки и изучения оптических покрытий, биосенсоров, лиганд–стабилизированных кластеров золота, антител и ферментов [1–2, 7–9, 24, 25, 43, 44].

Многие органические нерастворимые в воде вещества, имеющие гидрофобный «хвост» и гидрофильную «голову» (амфифильные, поверхностноактивные вещества), способны спонтанно растекаться по водной поверхности и снижать ее поверхностное натяжение вследствие образования монослоя. Ориентация молекул нерастворимых амфифильных веществ, их ассоциаций и степень упорядоченности на границах раздела фаз зависит от внешних условий. Мономолекулярные пленки на поверхности жидкости могут находиться в разных состояниях: газообразном, жидком и твердом. При малой концентрации молекулы ПАВ отдалены дуг от друга и могут не иметь преимущественной ориентации на поверхности (рис. 11.11). Если подвижный барьер смещать по поверхности, то с увеличением концентрации молекул ПАВ происходит вертикальное упорядочение расположения молекул, образование частокола Лэнгмюра. Если поднимать пластину или пленку из раствора, содержащего монослой ПАВ, то он увлекается вместе с ней, увеличивая толщину слоя.

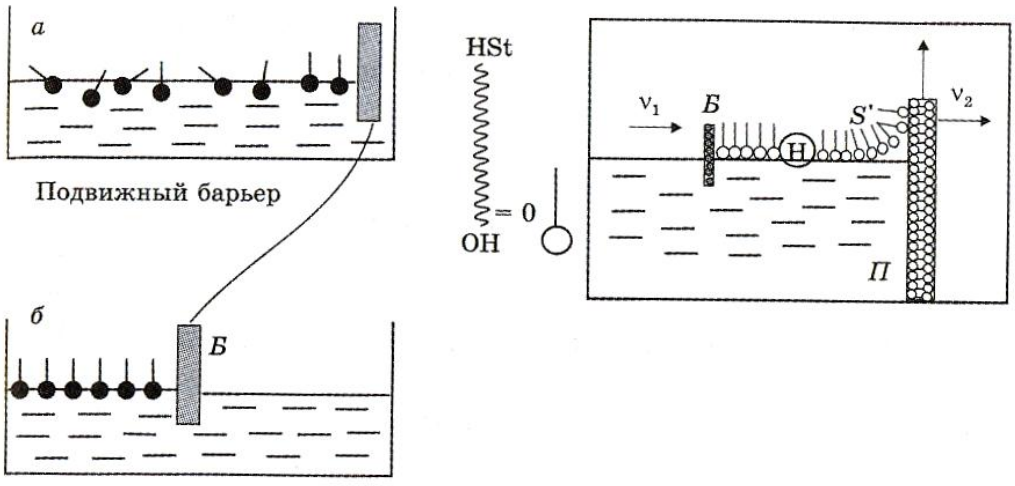


Рис. 11.11. Схема нанесения монослоев ПАВ по классической методике Ленгмюра–Блоджетт [54]

Перенос нерастворимого органического вещества на твердую подложку Ленгмюр проводил путем подъема подложки сквозь покрытую монослоем жидкость (рис. 11.12).

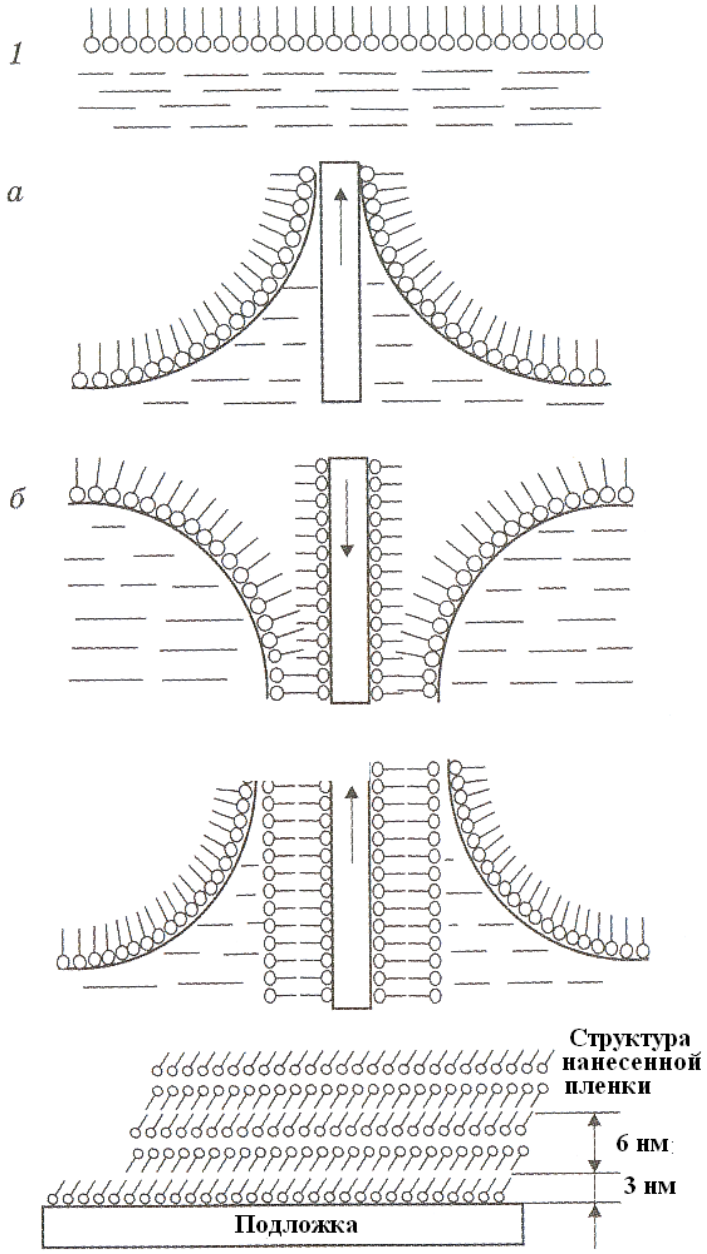


Рис. 11.12. Схема нанесения многослойной ленгмюровской пленки:
1 – распределение пленки силами поверхностного натяжения;
а, б, в – нанесение первого, второго и третьего слоев соответственно [54]

Особенностью методики Ленгмюра–Блоджетт является то, что сплошной упорядоченный мономолекулярный слой, фактически двумерный кристалл, предварительно сформированный на поверхности жидкости, целиком переносится на поверхность подложки (рис. 5.52). Последующее перемещение подложки вверх – вниз сопровождается нанесением слоев первого, второго и так далее. Пленки стеарата бария в растворе ионов меди с концентрацией $2 \cdot 10^{-6}$ М могут достигать более 200 слоев!

В зависимости от свойств подложки, пленкообразующего соединения, водного раствора и условий движения подложки получают пленки трех типов (рис. 5.53). Это полярные пленки типа X и Z, а также симметричные неполярные слои Y.

Характер нанесения поверхностных пленок зависит от краевого угла смачивания.

Наночастицы могут быть синтезированы в результате окислительно–восстановительных реакций на границе раздела двух фаз, одна из которых содержит соединение металла (предшественник), а другая – восстановитель.

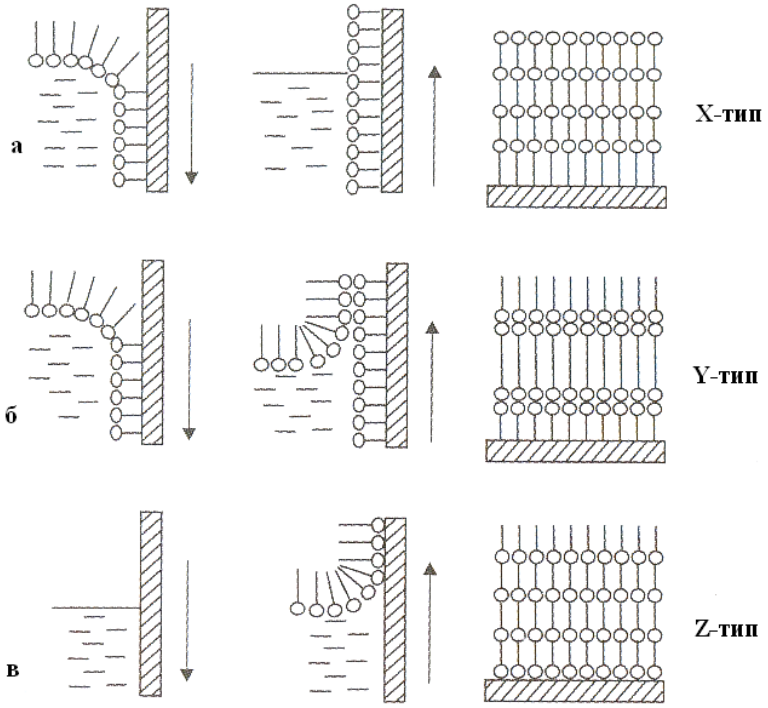


Рис. 11.13. Типы пленок ПАВ [171]

Процесс Ленгмюра–Блоджетт включает три стадии [1, 2].

1. Создание монослоя с помощью пленкообразующих молекул на поверхности воды и формирование компактной плавающей пленки. Молекулы пленки имеют полярную или гидрофильную группу, соединенную с длинной углеводородной цепью, которая достаточно велика (число атомов углерода в цепи не менее 8), чтобы обеспечить нерастворимость в воде всей молекулы (это может быть, например, стеариновая кислота, либо n-$C_{18}H_{37}NHCH_2C_{26}S_2H_{11}$ – октадециламинметилдигидрокарботин).

2. Создание на поверхности пленки слоя из исходных веществ (чаще всего это соли неорганических кислот);

3. Осаждение на подложку при подъеме ее из раствора. Необходимая толщина конечной пленки может быть достигнута после неоднократного высушивания слоя и повторения процесса.

Отличительная особенность этого способа заключается в возможности получения сплошных пленок при очень малых толщинах (несколько нм).

На рост и самоорганизацию наночастиц можно также влиять, изменяя химический состав жидкой и газовой фаз, вводя соединения, взаимодействующие с наночастицами на поверхности жидкости, варьируя температуру, действуя на монослой электрическими и магнитными полями или различными видами излучений (в том числе светом).

Процессы двумерной диффузии и роста наночастиц зависят от термодинамического состояния ленгмюровского монослоя. Последний может находиться в состоянии так называемого двумерного газа, двумерной жидкости или конденсированной двумерной фазы (при достаточном сближении молекул). Когда монослой переходит в конденсированное состояние, диффузионно-контролируемые процессы прекращаются и состояние системы фиксируется. Это позволяет останавливать процессы роста и организации наночастиц на нужной стадии, после чего переносить монослой с образовавшимися наночастицами и наноструктурами на твердотельные подложки и исследовать полученные планарные наноструктуры различными методами. Разложение молекул предшественника на границе раздела фаз может протекать под действием электромагнитного излучения (в частности, света). Так, фотохимическое разложение пентакарбонила железа в ленгмюровском монослое при контакте с воздухом приводит к образованию наночастиц и наноструктур оксидов

железа, преимущественно γ–Fe_2O_3. Внешнее магнитное поле существенно влияет на форму образующихся анизотропных магнитных наночастиц, при этом их форма и ориентация зависят от ориентации приложенного поля относительно границы раздела фаз.

Если энергия магнитного диполь-дипольного взаимодействия наночастиц превышает энергию теплового (броуновского) движения kT (k – константа Больцмана), то магнитные частицы могут объединяться в цепочечные структуры. Образование цепочечных агрегатов магнитных частиц характерно для магнитных жидкостей.

Высокоорганизованные ламелярные молекулярные структуры, получаемые методом Ленгмюра–Блоджетт, использовали в качестве упорядоченных матриц в синтезе различных наночастиц, в том числе полупроводниковых частиц, допированных магнитными ионами металлов. Так, частицы CdS (3 нм), допированные ионами Mn^{2+}, были приготовлены действием H_2S на пленку Ленгмюра–Блоджетт, состоящую из смеси кадмиевой и марганцевой солей арахидиновой кислоты. Методом Ленгмюра–Блоджетт в результате формирования стабильных монослоев стеарата железа на поверхности водной фазы были получены также мультслойные упорядоченные структуры [43].

Сходство с технологией Ленгмюра–Блоджетт имеет **метод вытягивания из раствора** [7], который нашел широкое применение для получения оптических покрытий и особенно эффективен при нанесении пленок на поверхности большой площади. В процессе формирования пленок методом вытягивания из раствора полимерные частицы исходного раствора концентрируются на поверхности подложки в результате сложного процесса, включающего: стекание жидкости под действием гравитационных сил с одновременным протеканием процесса сушки и реакций поликонденсации. Движущаяся подложка увлекает за собой жидкость в граничном слое, который расщепляется на два слоя над поверхностью резервуара, при этом верхний слой возвращается в резервуар. Толщина формируемой пленки связана с положением линии потока, разделяющей слои, движущиеся вверх и вниз. Структура формируемых пленок зависит от структуры исходного полимера, соотношения скоростей конденсации и испарения, капиллярного давления и скорости вытягивания подложки. Необходимо отметить, что при нанесении пленки данным методом на нижней части подложки наблюдается утолщение пленки в связи со скоплением на ней избыточного количества жидкости.

11.11. Литографические методы

Высококачественные однородные пленки с контролируемыми размерами и формами получают литографическими методами [30–33].

Литография (от греческих слов **«lithos»** — камень и **«grapho»** — пишу, рисую) была создана в 1798 году Алоизием Зенефельдером в Богемии. Это была первая принципиально новая после изобретения гравюры техника печати. В XX веке ее начали применять не только в книгопечатании, но и в производстве микроэлектроники. На данный момент под «литографией» понимают метод подготовки поверхности путем использования некоего шаблона, который определяет свойства конечного образца [30–33]. Этот принцип оказался очень удобным при массовом производстве микросхем с отдельными элементами меньше 1 мкм.

Сегодня известны методы оптической литографии с использованием далекого вакуумного ультрафиолетового излучения и методы литографии посредством пучков электронов, ионов и рентгеновского излучения. Они позволяют создавать наноструктуры с разрешением в несколько нанометров. Известны методы сканирующего нанозонда, импритинга и «самосборки» наноструктур.

Литографией называют способ плоской печати или четкой передачи рисунка для получения интегральных схем высокого качества.

Литографией называют совокупность физико–химических процессов, используемых для послойного формирования топологического (не изменяющегося при любых деформа-

циях, получаемого без разрывов и склеиваний, точнее, при взаимно однозначных и непрерывных отображениях) рисунка интегральных электронных схем и наноструктур.

Все **литографические методы** для получения пленочных наноструктур подразделяются по принципу перенесения рисунка на подложку: с помощью излучений или механическим воздействием [31].

Сущность первого метода литографии состоит в ультрафиолетовом облучении образца, покрытого слоем (резистом), чувствительным к такому облучению, через некоторый шаблон (маску). Затем этот шаблон удаляют, а на поверхности химической обработкой формируют заданную наноструктуру.

Сначала поверхность образца покрывают радиационно-чувствительным слоем – резистом (пленкой полимеров, способных изменять свои свойства под действием определенного вида излучения и селективно легко растворяться в выбранных растворителях).

Затем, облучая электронным пучком через маску с рисунком (либо сканируя точно сфокусированным электронным, рентгеновским или оптическим лучом) наносят изображение будущей структуры. Облученные участки обладают большей химической активностью и растворяются в специально подобранном проявителе. Далее углубления заполняются специальным веществом, которое называют маской травления. На следующем этапе проводят полное удаление резиста, а затем удаляют участки слоя. При необходимости маска тоже может быть удалена.

Наиболее простая методика создания нано– и микроструктур – **оптическая литография** – очень схожа с процессом печати фотографии. На подложку (например, кремниевую) наносится светочувствительное вещество – фоторезист, которое изменяет структуру под действием излучения (рис. 11.14 *а*). На маску (пластинку с прорезями, служащую шаблоном и изготовленную из материала, не пропускающего излучение) пропускается пучок фотонов с длиной волны $\lambda = 10 \div 1000$ нм, попадающий на резист. В засвеченных областях резист меняет состав или структуру, а в затененных – остается без изменения (рис. 11.14 *б*). Далее, часть резиста вытравливается (засвеченная в случае негативного фоторезиста, затененная в случае позитивного), при этом другая часть остается без изменения, создавая на подложке рельефный рисунок, соответствующий рисунку шаблона-маски (рис. 11.14 *в*). Разрешающая способность метода оптической литографии в основном определяется длиной волны используемого излучения и размером элементов маски. Для обычных масок оптимальная разрешающая способность метода составляет $\sim 1.5 \div 2\lambda$, тогда как использование так называемых фазосдвигающих масок позволяет более четко разделить элементы микросхемы и повысить разрешение до $\sim 0.5 \div 1\lambda$. Сегодня фазосдвигающие маски используются для производства транзисторов по технологии MOSFET с 30-нанометровой длиной затвора. Литографию характеризуют **минимальной шириной линий** раздельно воспроизводимых параллельно светлых и темных полос на маске (шаблоне) в сравнении с длиной волны излучения, используемого для экспонирования.

Сложная оптическая система литографического аппарата с большим числом отражающих поверхностей (до 11 многослойных зеркал) приводит к тому, что только 2 % излучения может быть использовано для печатания микросхем, а минимальное разрешение составляет 13.5 нм.

Например, кремниевая подложка (основа) с полимерной фоточувствительной пленкой (резистом) закрепляется под системой излучения на позиционном столе и перемещается так, чтобы на ней были последовательно обработаны все формируемые интегральные схемы (чипы). Под действием ультрафиолетового излучения, прошедшего через прозрачные места в маске (трафарете) светочувствительный слой в соответствующих местах приобретает способность к растворению и затем удаляется органическими растворителями.

Современная технология позволяет промышленно производить большие интегральные схемы с минимальными размерами элементов схемы (шириной соединительных проводов) около 0.18 мкм. Используя излучения различной частоты и интенсивности, удается получать все меньшее разрешение элементов схем.

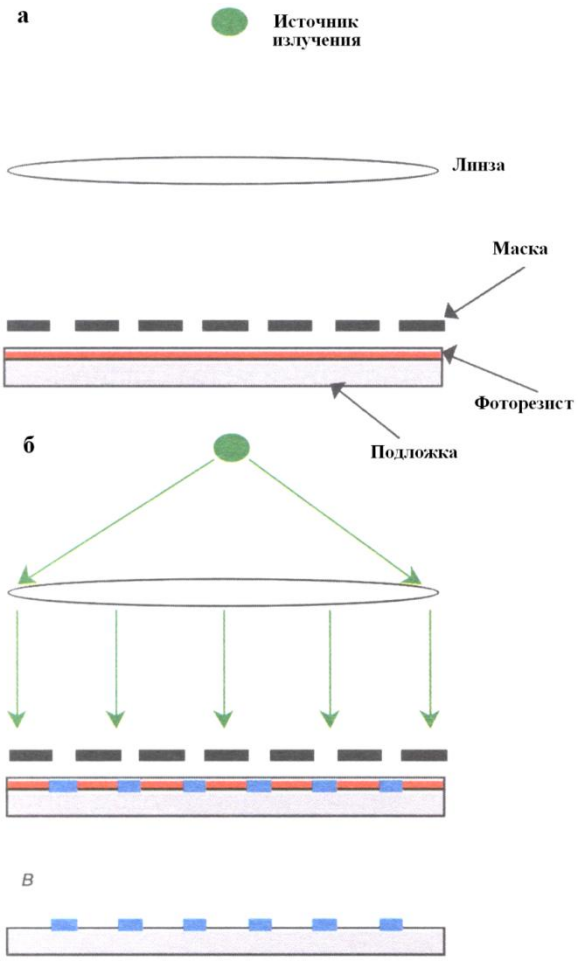


Рис.11.14. Принципиальная схема литографии [33]

Другой способ литографии, связанный с механическим перенесением рисунка, назван **нанопечатной литографией (импритинг-литография).** Она основана на древнем искусстве выдавливания какого-либо изображения на подложку, приспособленная для современного производства полупроводниковых наноструктур. Имеется несколько разновидностей нанопечатной литографии [31].

Прессование штампом или пресс–формой тонкой пленки полимера, перенесение на нее топологии (формы, рельефа) штампа. Изображение получается за счет физической деформации полимерной пленки (резиста). Термопластичный резист размягчается при нагревании выше температуры стеклования в процессе формирования изображения, обеспечивая точное воспроизведение рисунка штампа. После охлаждения штамп отделяется от подложки и на ней остается твердый полимер с точной копией рисунка штампа (позитивное изображение). Для удаления остаточного тонкого слоя полимера в сжатых участках используют специальное ионное травление, после которого остается готовый рисунок. Этим методом была получена периодическая структура в полиметилметакрилате в виде сетки с отверстиями диаметром 10 нм, периодом 40 нм и глубиной 60 нм.

В методе нанопечатной литографии изображение образуется в основном за счет **физической деформации резиста пресс-формой** (штампом), а не за счет модификации химической структуры резиста облучением, как в обычной литографии. Резист в данном случае – это мягкое покрытие, в которое вдавливается трафарет с изображением наноструктуры. После того как трафарет убран, осуществляется травление материала, оставшегося в сжатых областях.

Локальное механическое воздействие на поверхность подложки **можно производить иглой атомно-силового микроскопа** (АСМ) в двух режимах. В статическом режиме (наногравировка) зонд микроскопа перемещается по поверхности подложки с достаточно

большой силой прижима, так что на подложке (резисте) формируется рисунок в виде царапин. Динамический режим (наночеканка) подразумевает модификацию поверхности образца за счет формирования углублений колеблющимся зондом (прерывисто-контактный метод сканирования). Альтернативой непосредственному механическому воздействию иглой АСМ на подложку или нанесенный резист является модификация поверхности с помощью электрических импульсов. Это становится возможным благодаря приложению разности потенциалов между иглой микроскопа и проводящей подложкой. В результате такого воздействия, изменяя потенциал, можно направленно менять структуру и химический состав поверхности, создавая очень сложные и красивые рисунки.

Литография наносферами. Если на подложке поместить плотный одиночный слой шариков и окрасить распылением сверху, а затем шарики убрать, то изображение на подложке будет выглядеть как набор плоских треугольных точек с вогнутыми краями. В этом методе можно использовать множество сортов поверхностей и распыляемых материалов, можно послойно наносить различные материалы, получая многослойные структуры. Можно распылять металлы, разные молекулы, сферические частицы SiO_2, молекулы фуллеренов C_{60} и др.

Литографическая индуцированная самосборка наноструктур – новейшее достижение литографии [31]. В этом методе маска используется для запуска и регулирования процессов самосборки периодической надмолекулярной матрицы столбиков, формирующихся из полимерного расплава (полиметилметакрилата), который первоначально образует тонкий слой на подложке. Маска располагается над слоем полимера с небольшим зазором, а столбики полимера в процессе роста поднимаются в зазор (рис. 11.14 *в*). Границы области роста точно соответствуют контуру рельефа поверхности маски.

Атомно-оптическая нанолитография может быть реализована двумя вариантами: 1) прямое осаждение атомов на поверхность, 2) литография с помощью возбужденных (метастабильных) атомов и химически активных атомов (щелочных металлы). Наноструктурирование на поверхности реализуют в одномерном (1D) и двумерном (2D) вариантах в виде регулярных и более сложных структур.

Нанолитография прямого осаждения лазерно-сфокусированных атомных пучков с решеткой из фононных линз в виде стоячих волн. Такая конфигурация светового поля позволяет получать большое число периодически расположенных наноструктур. Для атомной нанофабрикации могут быть использованы многие атомы, имеющие соответствующие квантовые переходы. Лазерное охлаждение атомов может быть проведено за счет циклических квантовых переходов, позволяющих атому многократно спонтанно переизлучать поглощенные фононы. Квантовые переходы должны также иметь длину волны, на которой работают доступные лазеры непрерывного действия. Типичная схема нанолитографии прямого осаждения приведена на рис. 11.15.

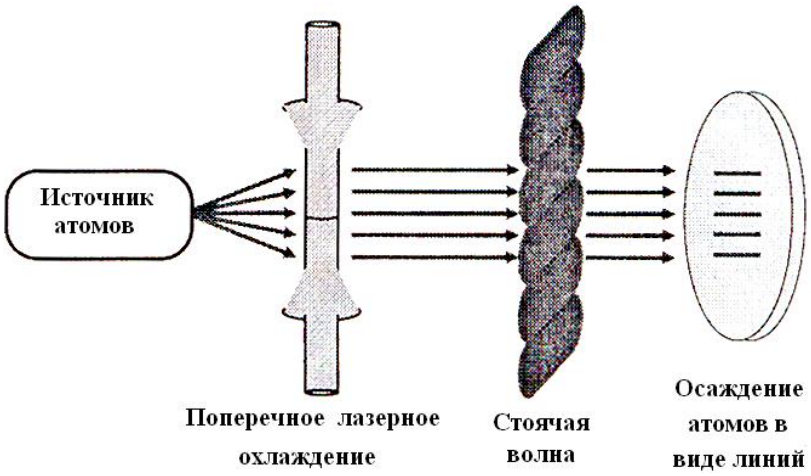


Рис. 11.15. Схема нанолитографии прямого осаждения [31]

Два лазерных луча используются для поперечного охлаждения атомного луча. Стоячая световая волна образует цилиндрические фотонные линзы для фокусировки атомов. Атомы осаждаются на поверхности в виде параллельных линий вследствие их фокусирования в узлах стоячей волны, формируя периодическую решетку наноструктур.

Нанолитография на резисте по сути аналогична традиционной нанолитогрфии, но вместо УФ–излучения используют возбужденные атомы (He*, Ne*, Ar*, Na, Cs).

Новейшим достижением является **атомная наноперьевая литография** [31, 32]. В основе идеи атомно-оптического «пера» используют транспортировку атомов в полом волоконном волноводе и их фокусирование в ближнем поле наноапертуры (рис. 11.17).

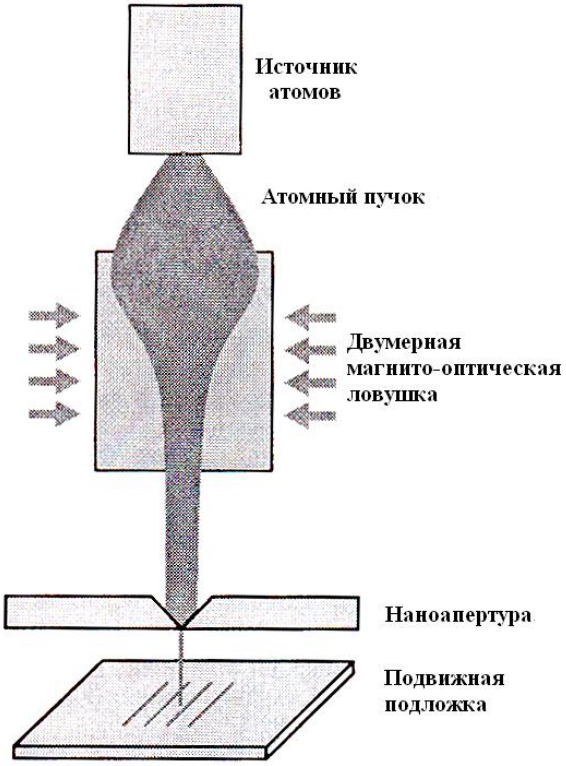


Рис. 11.16. Схема атомно-оптического пера для «нанорисования» атомных структур [31]

Полое волокно или экран с наноапертурой можно перемещать в поперечном направлении с помощью кантилевера. Лазерное охлаждение, коллимация и концентрация атомного пучка могут быть получены в сужающемся полом оптическом волноводе. Использование атомного пера может стать универсальным способом нанорисования.

«Нанорисование» можно осуществлять также путем пространственного сканирования атомной волны де Бройля лазерным светом. Ограничением широкого распространения метода является малая скорость процесса сканирования.

Атомная камера-обскура [31]. Идея построения изображений объекта с помощью хорошо известной в световой оптике камеры-обскуры используется в физике в тех случаях, когда создание фокусирующего потенциала затруднено. Для реализации такой камеры требуется экран нанометровой толщины с нанометровыми отверстиями. Этот метод открывает широкие возможности для одновременного создания большого количества наноструктур (до 10^6).

11.12. Текстурированные супергидрофобные поверхности

В середине 1970–х гг. профессора ботаники Боннского университета В. Бартхлотт и К. Найнхуис (Neinhuis) обнаружили, что листья и цветки некоторых растений почти не загрязняются. Этот феномен наблюдается и в наноструктурированных поверхностных об-

ластях, а явление было запатентовано и названо по имени представителя таких растений **лотос-эффект**[1] (Lotus–effect) [34–35]. Эффект наблюдается у листьев капусты, камыша, эквилегии, тюльпанов, на крылышках стрекоз и бабочек. Феномен самоочистки наблюдается у многих неорганических веществ (пыль, сажа) и биологических объектов (споры грибов, микробов водоросли и т.д.). С помощью современных электронных микроскопов ученые обнаружили, что поверхность листьев, цветов и побегов покрыты тонкой внеклеточной мембраной – **шероховатым поверхностным слоем**[2](рис. 11.17).

Эпидермис листьев и цветков некоторых растений выделяет воскоподобное вещество кутин (смесь высших жирных кислот и их эфиров). Одним из основных компонентов биологических мембран являются жиры и жироподобные вещества, входящие в состав липидов. Липиды участвуют в обмене веществ между растениями и окружающей средой. Биологические поверхности, создаваемые в результате эволюции за миллионы лет, являются максимально оптимизированными, мультифункциональными системами. Они обеспечивают механическую стабильность, терморегулирование, контроль водно–солевого и газового обмена биологических объектов. Загрязнение листьев растений нарушает в них обменные микробиологические процессы.

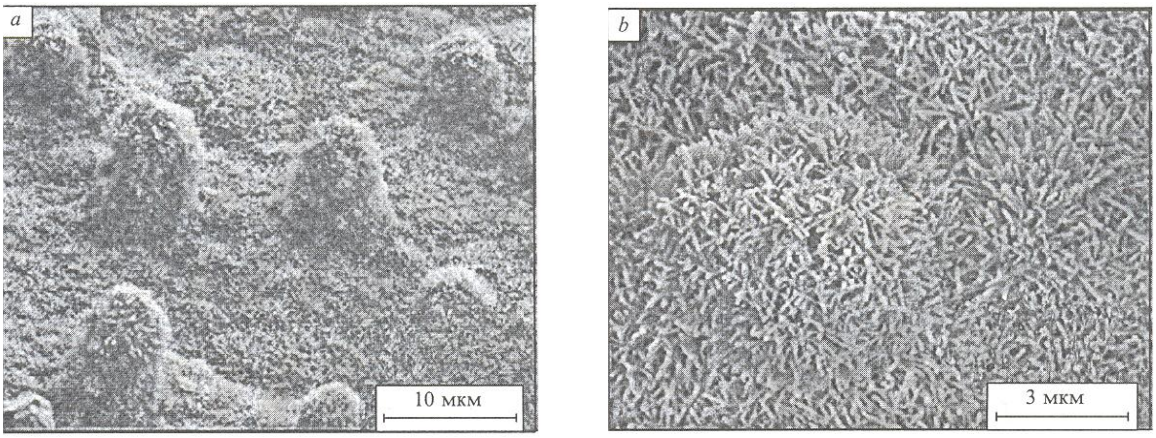


Рис. 11.17. Поверхность листа лотоса при различных увеличениях [34]

У протеинов боковые цепочки приблизительно половины аминокислот полярны, а у другой половины аминокислот они гидрофобны, что и лежит в основе механизма управления сворачиванием протеинов и другими процессами самосборки. На оптимизированных поверхностях (например, листьях лотоса) проявляются супергидрофобные качества, так даже мед и водные клеи не прилипают, а полностью стекают с такой поверхности [34].

Гидрофобные и супергидрофобные материалы обладают уникальными функциональными свойствами – водонепроницаемостью, стойкостью к коррозии, устойчивостью к биообрастанию, к неорганическим (а иногда и к органическим) загрязнениям.

Более 200 лет назад Т. Юнг впервые рассмотрел и описал силы, действующие на жидкую каплю, описал **смачивание** – явление растекания жидкости на поверхности твердого тела (или жидкости) [48]. Суть явления смачивания определяется интенсивностью взаимодействия на границе раздела фаз твердое–жидкость–газ. Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердого тела сильнее, чем между собой, то жидкость растекается по поверхности – смачивает его. Если молекулы жидкости взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с поверхностью твердого тела, то смачивания не проис-

[1] В религии буддизма цветок лотоса символизирует незапятнанную чистоту: листья и нежно розовые цветы лотоса распускаются из грязной тины мутных водоемов безупречно чистыми.

[2] Лотос–эффект сформировался в результате длительной эволюции и обусловлен необходимостью выживания растений и микроорганизмов. Лотос-эффект предотвращает появление патогенных субстанций на поверхностях растений: неорганические и органические загрязнения, споры легко смываются при каждом дожде, а при отсутствии дождя нет и влаги для прорастания спор.

ходит. Смачиваемость поверхности тем лучше, чем больше поверхностное натяжение на границах раздела фаз.

Степень увлажненности твердого тела описывают с учетом контактного угла, краевого угла смачивания θ (угла между мениском объемной жидкости и твердой подложкой, рис. 11.18) по формуле

$$\sigma_{sv} - \sigma_{sl} = \sigma_{lv} \cdot \cos\theta,$$

где σ_{sv} – поверхностное натяжение на межфазной границе «твердое тело–газ»; σ_{sl} – поверхностное натяжение на межфазной границе «твердое тело–жидкость»; σ_{lv} – поверхностное натяжение на межфазной границе «жидкость–газ»; При $\theta = 0$ достигается полное смачивание, капля воды стремится растянуться до мономолекулярного слоя на поверхности твердого тела. При $\theta = 180°$ наблюдается совершенная несмачиваемость, капля жидкости касается поверхности твердого тела только в одной точке, однако на гладких поверхностях можно достичь краевых углов < 120^{o}. Для получения материалов с большими краевыми углами необходимо использовать совместное влияние шероховатости поверхности и химической структуры.

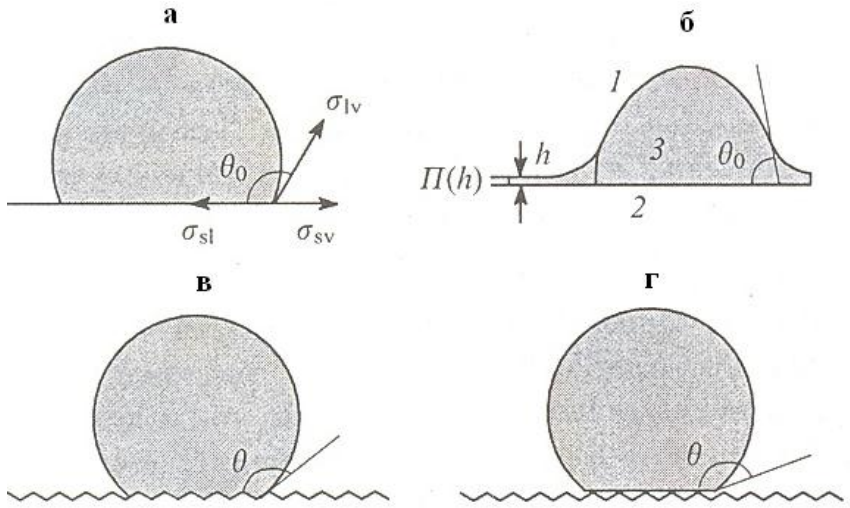


Рис. 11.18. Капля жидкости на подложке:
а – гладкая гидрофобная подложка, *б*– гладкая гидрофильная подложка, в – гомогенный режим смачивания на шероховатой подложке, г – гетерогенный режим смачивания на шероховатой подложке; θ – эффективный краевой угол смачивания. 1 – газовая фаза; 2 – твердая подложка; 3 – жидкость

Поведение жидкости на поверхности твердого тела зависит от шероховатости. **Подбором шероховатости поверхности –** поверхностной текстуры – можно достичь **супергидрофобных состояний**. На крупнокристаллической поверхности, где плоскости кристалликов достаточно велики, капли воды (или частицы грязи) имеют относительно большую поверхность соприкосновения с твердым телом. **Нанокристаллическая поверхность твердого тела имеет очень малую, незначительную область соприкосновения** с каплями воды и частицами грязи. Поэтому силы сцепления между каплей воды и частицей загрязнения оказываются значительно больше, чем между ними и нанокристиллической поверхностью. В этом случае у пятна загрязнения имеется две возможности: либо неустойчиво балансировать на малых остриях поверхности, либо «слиться» с гладкой поверхностью водяной капли (тоже неустойчивой на близких остриях поверхности твердого тела) и они легко смываются даже небольшим количеством воды. Капли воды обволакиваются встречными частицами, хлопьями грязи и скатываются вниз, оставляя за собой чистую сухую поверхность. Процесс самоочищения рельефных наноповерхностей твердых тел и биологических объектов усугубляется также капиллярными явлениями (с выпуклым мениском). Таким образом, сочетание соответствующей наноструктуры поверхности и подбор гидрофобных материалов позволяет создавать необыкновенные гидрофобные поверхности.

Методы создания текстурированных супергидрофобных поверхностей включают следующие этапы [34]:

– набрызгивание на подложку диспергированных парафиновых либо фторуглеродных восков, либо нагретой дисперсии стеклянных шариков микрометрового размера в растворе воска в гексане;

– нанесение толстых слоев димеров алкилкетенов методом извлечения подложки из расплава с последующей кристаллизацией покрытия и образованием фрактальной структуры;

– полимеризация покрытия из растворов с образованием губчатой фазы на различных поверхностях;

– химическое осаждение из паров упорядоченных структур с последующей обработкой гидрофобными материалами;

– плазменное травление поверхности полимеров;

– нанесение пленок сублимирующихся материалов;

– электроосаждение и электрохимическое осаждение наночастиц и пленок с последующей обработкой гидрофобными материалами;

– применение темплатных методов для создания шероховатости с последующим удалением темплата и обработкой гидрофобными материалами;

– контролируемое агрегирование наночастиц на поверхности, приводящее к многомодальной шероховатости с последующей обработкой гидрофобными материалами;

– применение фотолитографических методов обработкой гидрофобными материалами;

– травление поверхности материалов обработкой гидрофобными материалами;

– структуры могут быть «начерчены» лазерным лучем или плазменным травлением;

– анодным окислением (в случае алюминия) с последующим покрытием, например, гексадецилтриметоксисиланом;

– придания формы и создания микрорельефа гравировкой;

– покрытие поверхности слоем металлических кластеров, комплексов «поверхностно–активное вещество – полимер» или трехбочных сополимеров, самоорганизующихся в наноструктуры;

– покрытие дисперсией наночастиц (не образующих агрегатов) с необходимой морфологией. Наиболее подходящими материалами для формирования таких наночастиц являются полимеры, сажа, пирогенные кремниевые кислоты, оксиды железа и диоксид титана [23, 184, 185].

Следует отметить, что ограничивающим фактором широкого применения гидрофобных материалов является недостаточные износостойкость, механическая прочность и химическая стойкость гидрофобных слоев.

Явление самоочищения наноповерхностей и покрытий нашло широкое применение в машиностроении, автомобилестроении, в приготовлении фасадных красок, керамики, текстиля, зеркал и ряда других целей. Самоочищающиеся автомобильные поверхности используют на машинах «Ауди», «Мерседес–Бенц» и др.

В состав нового прозрачного лака для автомобилей включены нанокристаллические керамические частицы, которые в процессе высушивания лака образуют чрезвычайно плотную наносетчатую структуру, в несколько раз более твердую, прочную и самоочищающуюся. Наиболее подходящими материалами для формирования таких наночастиц являются полимеры, сажа, пирогенные кремниевые кислоты, оксиды железа и диоксид титана [34, 35].

Литература

1. Ленгмюр И. Химия поверхности // Успехи физических наук. – 1934. – Т.14, №2. – С.209–245.

2. Langmuir I., Blodgett K.B. Accomodation coefficients and surface films // Phys. Rev. – 1932. –V.40. – P.78.

3. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 181с.

4. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 399с.

5. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая Школа, 2006. – 443с.

6. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., и др. Введение в физику поверхности // Под ред. В.И., Сергиенко. – М.: Наука, 2006. – 490 с.

7. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: Химия, 1971. 200с.

8. Лифшиц В.Г., Репинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 704 с.

9. Лачинов А.Н., Жданов Э.Р. Тонкие пленки электроактивных полимеров // Нанотехнологии: наука и производство. – 2008, № 4. – С. 4 – 11.

10. Криничная Е.П., Иванова О.П., Журавлева Т.С., Лененко Н.Д., Голубь А.С., Новиков Ю.Н. Получение пленок нанокристаллического дисульфида молибдена и исследование структуры их поверхности // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, № 3–4. – С.24–28.

11. Шаповалов В.И. Нанопорошки и пленки оксида титана для фотокатализа (обзор) // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 2. – С.145–194.

12. Стогний А.И., Пашкевич М.В., Новицкий Н.Н. и др. Контролируемое получение наноразмерных пленок Co на Si(111) ионно–лучевым осаждением // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, №11. – С. 1323–1329.

13. Малыгин А.А., Малков А.А., Михайловский С.В., Басов Н.Л., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Терещенко Г.Ф. Оптимизация свойств неорганических каталитических мембран с использованием нанотехнологии молекулярного наслаивания // Российские нанотехнологии. – 2010. –Т.5, № 3–4. – С.5–10.

14. Мир материалов и технологий. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника / Под ред. П. Мальцева. – М.: Техносфера. – 2006.– 152 с.

15. Косинова Л.М., Румянцев Ю.М., Чернявский Л.И., Никулина Л.Д., Кеслер В.Г., и др. Плазмохимический синтез пленок карбонитрида кремния из триметил(диэтиламино)силана // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 4. – С.620–631.

16. Ежовский Ю.К. Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования // Соросовский Образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. № 1. – С. 56–63.

17. Толстой В.П. Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания // Успехи химии – 1993.– Т. 62, в. 3. – С. 260–266.

18. Толстой В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологиях // Успехи химии – 2006.– Т. 75,в. 2. – С. 183–199.

19. Малыгин А.А. Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания // Соросовский Образовательный журнал. – 1998. – Т. 4, № 7. – С. 58–64.

20. Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. – Ленинград.: Наука, 1976. – 186 с.

21. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. Изд-во СпбГУ, Санкт–Петербург. –1996. – 250 с.

22. Suntola T. Mater. Sci. Rep.– 1989. – V.4. – P. 261.

23. Макаров Г.Н. Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью // Успехи физических наук. – 2006. – Т.176, №2. – С.121 –174.

24. Воротилов К.А., Сигов А.С. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства: перспективные технологии и материалы // Нано и микросистемная техника. – 2008, № 10. – С. 30 – 42.

25. Лебедев-Степанов П.В., Хохлов П.Е., Ионов Д.С., Якиманский А.В., Меньшикова А.Ю., Шевченко Н.Н. , Евсеева Т.Г., Алфимов М.В. // Самосборка микро- и наноструктур при двухстадийном их нанесении методом центрифугирования // Российские нанотехнологии. – 2009. –Т4, № 3–4. – С. 66 – 71.

26. Михайлов О.В. Что такое темплатный синтез // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 10. – С. 42–50.

27. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Л. Ченга, К. Полога. – М.: Мир. – 1989. – 584с.

28. Алферов Ж.И. Двойные гетероструктуры: концепции и применении в физике, электронике и технологии // Успехи физических наук. – 2002. – Т.172, № 9. – С. 1072–1086.

29. Staszezuk P. World of nanostructures–nanotechnology surface properties ofchosen nanomaterials. Determined by adsorbtion, Q-TG, AFM and SEM metods // J.Therm. Anal. Cal. –2005. –V.79. – P. 545–554.

30. Кошелев К.Н., Банин В.Е., Салащенко Н.Н. Работы по созданию источников коротковолнового излучения для нового поколения литографии // Успехи физических наук. –2007. – Т.177, № 7. – С. 777–785.

31. Балыкин В.И. Атомная оптика и нанотехнология // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, № 3. – С. 297–305.

32. Балыкин В.И., Борисов П. А., Летохов В. С., Мелентьев П. Н., Руднев С. Н., Черкун А. П., Акименко А. П., Апель П. Ю., Скуратов В. А. Атомная “камера-обскура” с нанометровым разрешением //Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т.85, №7. – С. 544–547.

33. Нанотехнологии. Азбука для всех. /Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит. 2008. – 368с.

34. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. – 2008. – Т.77 В.7.– С. 619–639.

35. Кричевский Г.Е. Нанощетинистая лапка // Химия и жизнь. – 2009. № 10. – С. 26–27.

36. Scmidt H., Jonschker S., Goedicke S., Menning M. The Sol–gel process as a basis technology for nanoparticle–dispersed Inorganic–organic composites // J. of Sol–Gel Sci. and Techn. – 2000. – V.19. – P. 39 – 51.

37. Zarzycki J. Past and Present of Sol–Gel Science and Technology // J. of Sol–Gel Sci. and Techn.– 1997. – V.8. – P. 17–22.

38. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: учебное пособие – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2008. – 431 с.

39. Рао Ч.Н.З., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1990. – 519с.

40. Сергеев Г.Б. Нанохимия: Учебное пособие (2–е изд.). – М.: КДУ. – 2007. – 336с.

41. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии.– 2009. – Т.78, № 9. – С. 867– 888.

42. Алехин А.П., Лапушкин Г.И., Маркеев А.Н., Сигарев А.А., Токнова В.Ф. Влияние числа реакционных циклов на структуру тонких пленок диоксида титана, формируемых методом атомно–слоевого осаждения // Журнал общей химии. – 2010. – Т.80, в.6. – С.921–932.

43. Шадрина В.И., Башмаков А.И., Агабеков В.Е., Капуцкий Ф.Н. Тонкопленочные сетчатые металлполимерные композиты // Журнал общей химии. – 2010. – Т.80, в.6. – С.894–897.

44. Молчанов С.П., Лебедев-Степанов П.В., Климонский С.О., Шеберстов К.Ф., Третьяков С.Ю., Алфимов М.В. Самосборка упорядоченных слоев микросфер диоксида кремния на вертикальной пластинке // Российские нанотехнологии. – 2010. –Т.5, №5–6. – С. 54–65.

45. Лебухова Н.В., Макаревич К.С., Чигрин П.Г., Карпович Н.Ф. Морфология нанопластин MoO_3, полученных пиролизом различных органических комплексов молибдена // Российские нанотехнологии. – 2010. – т.5, № 11–12. – С. 111–119.

46. Мансуров Г.Н., Петрий О.А. Электрохимия тонких металлических пленок: состояния и перспективы. Электронный журнал «Вестник Московского государственного областного университета» www.evestnik-mgou.ru/

47. Wayne D. Kaplan, Y. Kauffmann. Structural Ordener in Liquids Induced by Interfaces with Crystals // Ann. Rev. Mater. Res. – 2006. – 36. –P.1–48

48. Физический энциклопедический словарь. М.: – Большая Российская энциклопедия, 1995. – 928 с.

49. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей. – СПб.: Изд-во «Лань»Б, 2013. – 240 с.

50. Сум Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. – 2000. – Т.69, в.11. – С. 996 – 1008.

51. Sakka S. Sol–Gel technology as Reflected in the Journal of Sol–Gel Science and Technology // J. of Sol–Gel Sci. and Techn. – 2003. – v.26. –P. 29 – 33.

Глава 12.
НОВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

12.1. Фотонные нанокристаллы

На протяжении всей своей истории человечество непрерывно искало новые способы формирования, передачи и обработки информационных потоков: шумерская клинопись, египетские иероглифы, финикийский алфавит, азбука Морзе, двоичная система исчисления и компьютерные кодировки – все это важнейшие индикаторы, однозначно определяющие степень развития человеческой цивилизации на определенных исторических этапах. Совершенствовались и носители информации: глиняные таблички, папирус, пергамент, бумага, электрические и радиосигналы... Впрочем, даже на заре цивилизации человек осознавал, что самым быстрым носителем информации является свет. Зажженный в ночи факел подаст сигнал удаленному объекту быстрее, чем самый быстрый гонец или почтовый голубь. Активное использование света в информационных технологиях началось только в последнее время, когда благодаря достижениям науки возникли новые источники света, способы передачи световых сигналов на тысячи километров и устройства обработки полученной информации. Ввиду своей огромной значимости и обнадеживающих перспектив развития, область науки и техники, связанная с созданием способов генерации, передачи и обработки световых сигналов, а также с изучением протекающих при этом процессов, получила специальное название – фотоника.

Фотоника изучает потоки **квантов электромагнитного поля** оптического диапазона – фотонов. Фотон – квант электромагнитного излучения, имеющий дискретное значение энергии, кратное неделимой порции $h\omega$, было введено американским физико-химиком Г.М. Льюисом еще в 1929 г. в связи с развитием квантовой механики. Электромагнитное поле фотонов используется для преобразования, хранения, обработки и восприятия информации. Отличительной особенностью фотоники от других физических наук, изучающих электромагнитное излучение, является его оптический диапазон (от ультрафиолетового 10–380 нм до инфракрасного 760–1000 нм), а также высокая рабочая частота порядка 1 ТГц. В большинстве практических применений используют диапазон от 400 до 1600 нм. Фотоника включает лазерную физику, оптоэлектронику, волновую и интегральную оптику, нелинейную оптику, оптическую обработку сигналов и голографию [1–19].

Нанофотоника изучает взаимодействие света с веществом в нанометровом масштабе. Особенностью нанофотоники является то, что **взаимодействие между веществом и светом происходит на расстояниях меньших, чем длина световой волны**. Поэтому расширяются границы фундаментальных исследований и создаются новые технологии для получения нанофотонных устройств. Более 100 компаний в мире занимаются разработкой и созданием продуктов нанофотоники, а мировой рынок продуктов фотоники превышает 30 млрд. долларов.

В качестве среды фотонных устройств, имеющей оптическую зонную структуру, используют периодические пространственные структуры с **периодическим изменением показателя преломления** в различных направлениях.

Фотонные кристаллы (ФК) классифицируют на одномерные 1D, двумерные 2D и трехмерные 3D. (рис. 12.1– 12.5) в зависимости от числа пространственных направлений, вдоль которых периодически изменяется показатель преломления.

Одномерные 1D ФК представляют собой многослойную структуру из чередующихся слоев с разными показателями преломления. В таких периодических структурах характер распространения волн осуществляется вдоль плоскостей, а в перпендикулярном направлении область значений энергий фотонов является запрещенной.

Подобные многослойные отражающие покрытия используют для изготовления диэлектрических зеркал и пленочных интерференционных фильтров.

Рис. 12.1. Структура фотонного кристалла из упорядоченных монодисперсных полистирольных микросфер нанодиапазона [39]

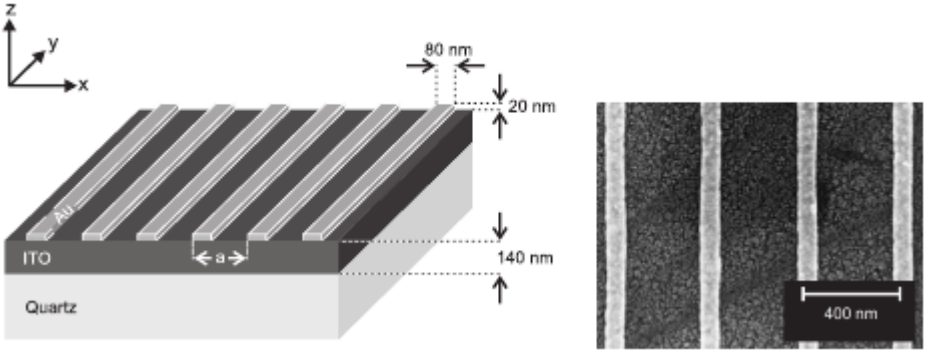


Рис. 12.2. Схема и электронная фотография реальной структуры одномерного металлического планарного фотонного кристалла с постоянной решетки 400 нм [15]

Двумерные 2D ФК представляют собой планарные пленочные структуры, характеризующиеся периодическим изменением показателя преломления в двух направлениях в плоскости волновода. Это, как правило, расположенная на подложке прозрачная пленка из полупроводника или диэлектрика с сеткой периодически расположенных отверстий заполненных воздухом. В планарных ФК пленка выполняет роль планарного волновода, ограничивая световые волны в перпендикулярном плоскости пленки направлении. Подобные пленочные покрытия широко используют для создания оптических волноводов, резонаторов, спектральных фильтров, оптических усилителей, преобразователей длины волны и др. Планарные ФК используют для создания фотонных интегральных схем, фотонно-кристаллических гетероструктур (рис. 12.2). Периодические структуры в плоскости пленки не только позволяют каналировать световое излучение, но также обеспечивают управление дисперсионными, нелинейными, электрооптическими и акустооптическими свойствами волноводов.

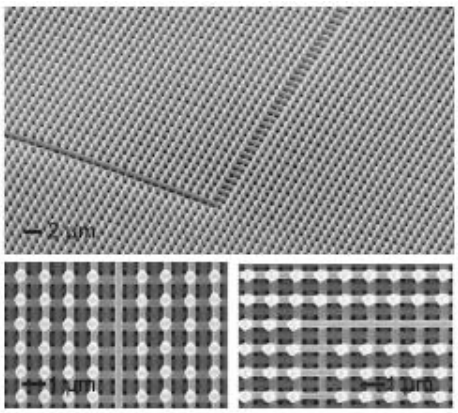


Рис. 12.3. Электронная фотография 3D–2D гетероструктуры фотонного кристалла, сформированного лазерной обработкой [15]

Трехмерные 3D ФК характеризуются периодическим контрастным изменением показателя преломления в трёх направлениях (рис. 12.3) и поэтому проявляют особые свойства. В подобных структурах наблюдается формирование полных фотонных запрещенных зон (ФЗЗ), подобно электронным зонным состояниям в полупроводниках и диэлектриках. Существование излучений с энергией фотонов, принадлежащей ФЗЗ, в трёхмерных фотонных кристаллах невозможно. Если спектр излучения находится в области, ограниченной ФЗЗ, то такое излучение в фотонный кристалл не проникает, в нём существовать не может и полностью отражается от границы кристалла. Целенаправленно созданные линейные дефекты в подобных структурах проявляют свойства волноводов, а вакансионные дефекты проявляют свойства мини резонаторов. Следует отметить, что пока отсутствуют эффективные методы получения бездефектных **3D ФК** высокого качества.

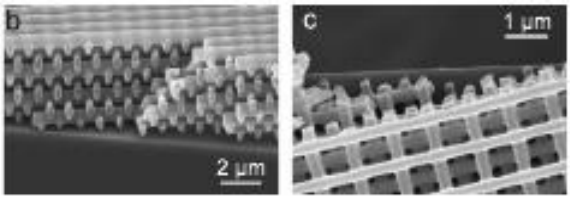


Рис. 12.4. Трехмерный фотонный кристалл, полученный прямой лазерной обработкой (переплетенная слоистая структура из 40 слоев) [15]

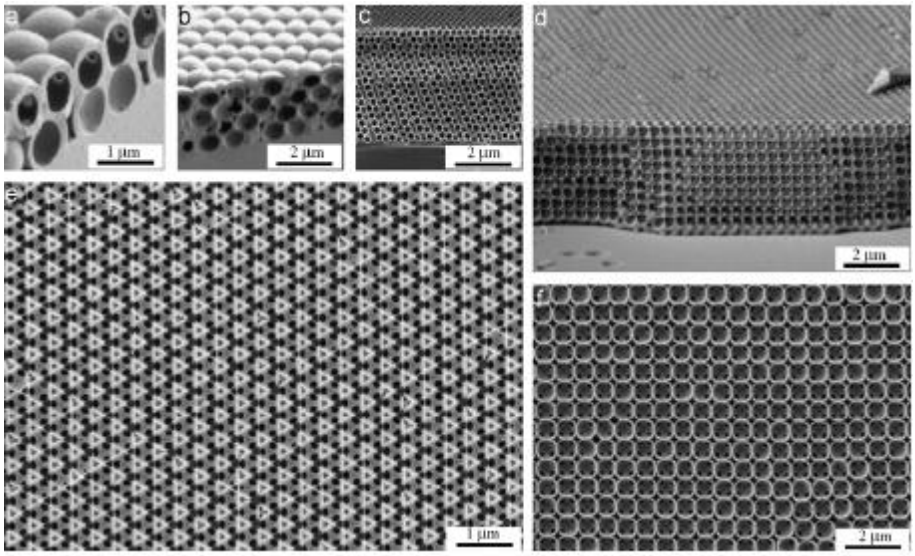


Рис. 12.5. Электронномикроскопические снимки структур силикатного опала, предварительно сформированных из ячеистого субстрата [15]

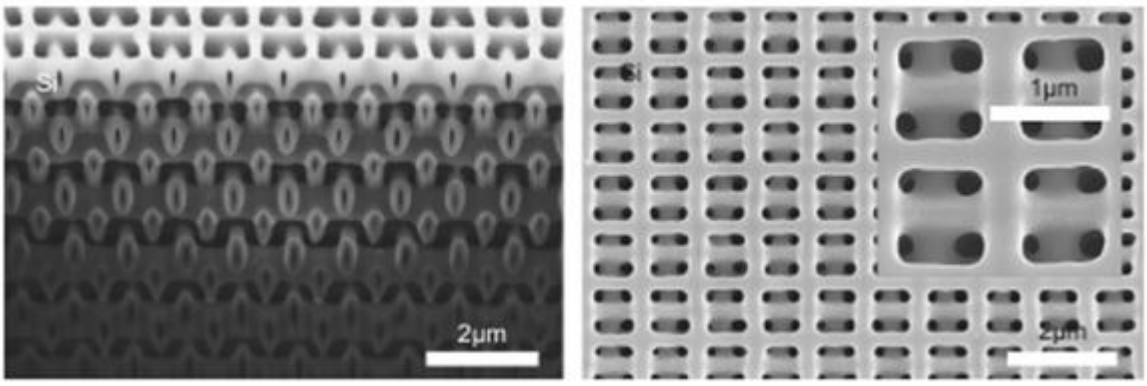


Рис.12.6. Пористая структура фотонного кристалла Si, полученная ионной имплантацией (слева) и структура SiO_2, полученного газофазным синтезом (справа) [15]

Фотонные кристаллы – пространственно упорядоченные системы (рис. 12.1, 2.43) со строго периодической модуляцией диэлектрической проницаемости (строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучения в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах). Такая периодичность достигается, например, путем использования плотноупакованных диэлектрических наносфер размером в 200–500 нм (искусственные опалы). Будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, **фотонные кристаллы не пропускают свет с длиной волны, сравнимой с периодом структуры фотонного кристалла**. Наличие фотонной запрещенной зоны обуславливает **эффект локализации света**, что позволяет осуществлять контроль спонтанного излучения внутри фотонного кристалла и открывает путь к созданию низкопороговых лазерных излучателей для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Кроме того, использование фотонных кристаллов при конструировании телекоммуникационных систем может привести к снижению коэффициента затухания в оптических волокнах и созданию не имеющих аналогов сверхбыстрых, полностью оптических, переключателей потоков информации.

Для фотонных кристаллов принципиально важен тщательный контроль физико-химических, геометрических и диэлектрических характеристик материала, «строительных блоков». Являясь в определенной степени аналогами обычных кристаллов, фотонные кристаллы отличаются совершенством структуры.

Ключевое требование к фотонным кристаллам – это **периодичность структуры на нано– (микро–) уровнях,** именно периодичность и совершенство «строительных блоков» обусловливает уникальные оптические свойства этих материалов.

Практически наибольшего совершенства достигли одномерные и планарные ФК. Изменение периода решетки приводит к изменению положения и ширины запрещенной зоны, что позволяет таким образом управлять потоками фотонов.

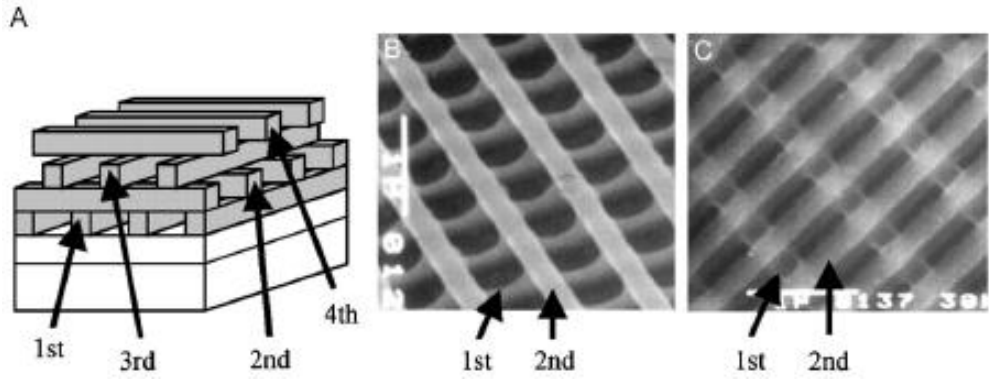


Рис. 12.7. Схема (A) и электронные снимки (B, C) фотонного кристалла, сформированного из пересекающихся слоев прямоугольных прутков[15]

Разработка описываемого направления началась в 1987 году. В настоящее время число публикаций по проблеме фотонных кристаллов (в их числе многочисленные статьи в Nature, Science, AdvancedMaterials и др.) ежегодно удваивается. Используя самые современные методы субмикронной электронной литографии и анизотропного ионного травления, к настоящему моменту удалось искусственно изготовить фотонные кристаллы с толщиной менее 10 структурных ячеек.

Природные фотонные наноматериалы – перламутровые покрытия раковин моллюсков, (например, галиотисы) имеют структуру 1D ФК, усики морской мыши и щетинки многощетинкового червя представляют собой 2D ФК, а крылья бабочек парусников (Papilioulysses) и полудрагоценные камни опалы являются трехмерными фотонными кристаллами.

12.1.1. Получение фотонных кристаллов методами самосборки

Для получения необходимых фотонно-кристаллических свойств, весьма перспективными считаются самопроизвольно формирующиеся синтетические опалы и материалы на их основе [9–11, 16]. Видимым проявлением существования фотонных запрещенных зон является иризация опалов, образованных монодисперсными микросферами $SiO_2 \cdot xH_2O$ диаметром 150–900 нм, упакованными в кубическую гранецентрированную решетку. Важность разработки данного направления связана с отсутствием фундаментальных ограничений на размеры образцов и возможностью контролируемого изменения их оптических свойств. В настоящее время наибольший интерес представляют фотонные кристаллы, для которых запрещенная зона лежит в видимой (400–700 нм) или в ближней инфракрасной (1–1.5 мкм) областях. Создание трехмерного фотонного кристалла с запрещенной зоной в указанном интервале длин волн остается на протяжении последних десяти лет одной из главных задач материаловедения.

Опаловые матрицы представляют собой материалы, получение которых основано на **принципах самосборки**, в ряде случаев – на процессах **самоорганизации** в сложных системах с многоуровневыми взаимодействиями между составляющими ее объектами – коллоидными частицами.

Практическое использование фотонных кристаллов может привести к значительному повышению эффективности светодиодов и лазеров, созданию новых типов волноводов, оптических переключателей. На рис. 12.8 показаны упорядоченные структуры из микросфер $SiO_2 \cdot xH_2O$.

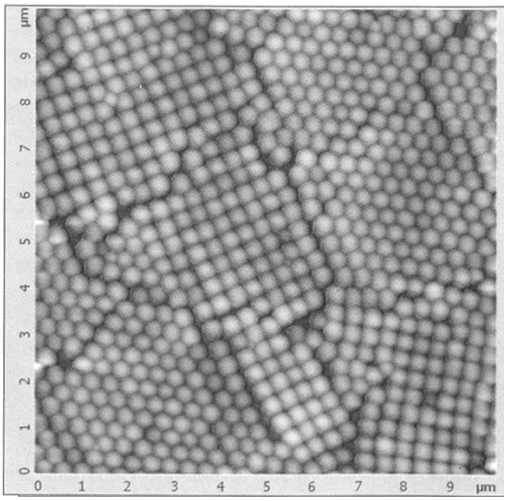


Рис. 12.8. Два типа упаковок микросфер диоксида кремния на вертикальной пластинке. Гексагональная упаковка имеет место на ровных плоскостях, а квадратная – в переходных между ними зонах [16]

Один из возможных подходов к созданию фотонных кристаллов ученые «подсмотрели» в природе. Так, природные минералы опалы образуются в недрах Земли из субмикронных (диаметр < 1000 нм), близких по размеру сферических частиц оксида кремния. Именно упорядоченное расположение таких микрошариков приводит к существованию в структуре опала периодичности во всех направлениях, и как следствие – необычной игре света вследствие дифракции.

В последнее время химики научились синтезировать фотонные кристаллы, аналогичные природным опалам, в лабораторных условиях [16]. Лиофобные суспензии монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК) получают путем гидролиза тетраэтоксисилана $Si(OC_2H_5)_4$ (ТЭОС) в спиртовой среде в присутствии аммиака в качестве катализатора. При перемешивании смеси получается суспензия микросфер SiO_2 диаметром 550 нм. В суспензию помещают тонкую очищенную стеклянную пластинку, при этом на

границе раздела жидкость–воздух–подложки образуется мениск, в который коллоидные частицы втягиваются под действием капиллярных сил. По мере испарения жидкости мениск движется вниз по поверхности стекла, оставляя за собой тонкую пленку из упорядоченных микросфер (рис. 12.8).

Рост опаловой пленки в зоне мениска представляет собой кристаллизацию на твердой подложке взаимодействующих структурных единиц, а фактором роста является направленная диффузия структурных единиц на границе раздела фаз; конвекция поддерживает градиент концентрации в зоне мениска.

Суть метода осаждения коллоидных частиц на вертикальную пластинку – самосборка упорядоченной структуры микросфер диоксида кремния. Если пустоты, существующие в **самоорганизованном массиве** сферических коллоидных частиц, заполнить металлом, оксидом или другим материалом, а сами сферы потом удалить, то получится так называемый обращенный фотонный кристалл, представляющий собой пористый материал с высокоупорядоченной системой микропор. При этом размер контактирующих наночастиц, образующих такой каркас, примерно в три раза меньше размера исходных микросфер, т.е. принадлежит нанодиапазону.

Синтетические опалы характеризуются более высоким качеством структуры по сравнению с природными аналогами и успешно используются во многих физических экспериментах.

Использование фотонных кристаллов для сенсорных пленок на основе структурированного мезопористого кренезема осложняется недостаточной прочностью (пленки разваливаются при высыхании или гидратируются и разрушаются при контакте с водой) и сложностью присоединения рецепторов-красителей к поверхности частиц. Термообработка пленок при 500°С в течение 30 минут повышает их прочность и водостойкость за счет частичного спекания и изменения направления укладки монодисперсных сферических частиц кремнезема от кубической гранецентрированной структуры в гексагональную [9–11, 16].

Активная работа по синтезу фотонных кристаллов проводится по всему миру, и универсальная технология их производства, по-видимому, станет делом ближайшего будущего.

12.1.2. Биологический способ приготовления фотонных материалов

Элементы скелета океанических стеклянных губок Pheronemasp., Pheronemaraphanus и Hyalonemasieboldi – спикулы (лучеобразные цилиндрические структуры, состоящие из двух – шести лучей из одного центра) содержат минеральный компонент диоксид кремния (обладающий уникальными механическими и оптическими свойствами, перспективными для фотоники). Спикулы губок имеют нанокомпозитную трехмерную периодическую структуру, состоящую из органической матрицы и аморфного оксида кремния. Размер гидратированных глобул оксида кремния от 40 до 70 нм. Материал спикул имеет спектрально–селективные характеристики пропускания, определяемые функциональными особенностями и различной степенью гидратированности оксида кремния. Для получения фотонных материалов природные стеклянные губки подвергают химической обработке растворами HF, воды и этанола в определенной последовательности и температурных режимах [7, 8].

12.2. Наноплазмоника и наноматериалы

Наноплазмоника – это составляющая часть нанооптики, оптики в нанометровом диапазоне. Первые научные работы, посвященные плазмонным колебаниям, появились еще в начале 20 века в работах Р. Вуда, Друде, Максвелла. Предметом наноплазмоники являются **оптические свойства металлических наночастиц и наноструктур**, которые обусловлены колебаниями электронов проводимости относительно кристаллической решетки – плазмонами [19]. **Плазмоны – квазичастицы, соответствующие флуктуациям, колебаниям элек-**

тронной плотности свободных электронов в кристаллической структуре металлов. В наномасштабах вещества могут происходить явления локализации и усиления оптических полей – эффект светящегося острия. Металлические наночастицы обладают собственными колебаниями с частотами в оптической области от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона. Одновременное проявление этих особенностей металлических наночастиц вызывает много новых эффектов, являющихся основой различных приложений плазмоники.

При комнатной температуре время релаксации свободного электронного газа – 10^{-14}с, а частота столкновений соответственно 100 ТГц; скорость Ферми (скорость движения электронов на поверхности Ферми) порядка $1 \cdot 10^{8}$см/с; длина свободного пробега электрона примерно 10 нм, а толщина скин-слоя (поверхностного слоя металла, в котором осуществляется электропроводность) примерно 100 нм [19]. У наночастиц длина свободного пробега электронов сравнима с размерами наночастиц и рассеяние электронов проводимости на поверхности будет приводить к увеличению частоты столкновений и уменьшению времени релаксации. Это увеличение пропорционально скорости Ферми (1.4 нм/фс в Ag и Au). Уменьшение размеров частиц приводит к уменьшению мнимой части диэлектрической проницаемости и к большим потерям в наночастицах. При размерах менее 2 нм становятся существенными эффекты размерного квантования, когда длина волны Де-Бройля электронов становится сравнимой с размерами частиц. Металлические кластеры, состоящие из 55 атомов, размещенные в двух оболочках, видимо, являются наименьшими по размеру частицами, проявляющими часть свойств металла. Так как электропроводность металлических наночастиц отлична от нуля, то все оптические процессы сопровождаются поглощением излучения и последующим нагревом наночастиц.

Свойства наночастиц и особенности их поведения обусловлены их формой, поэтому любые отличия формы наночастиц от простейшей сферической приводят к возникновению новых оптических свойств. Регулирование формы плазмонных наночастиц позволяет обеспечивать их эффективное взаимодействие со светом, между собой, а также с атомами и молекулами. Так, например, максимальное возбуждение плазмонных резонансов наблюдается на вершинах звездчатых наночастиц и частиц с выступающими элементами структуры (рис. 12.9). На основании этих взаимодействий разрабатываются различные наноустройства, главным образом сенсоры для биологии и медицины. На основе плазмонных наночастиц и наноструктур можно создавать полностью интегрированные оптоэлектронные наноустройства, в которых нанометровые размеры отдельных элементов совмещены с оптическими частотами их функционирования. Именно оптические частоты позволяют надеяться на существенное увеличение быстродействия компьютеров, процессоры которых уже имеют отдельные элементы нанометровых размеров, но частоты функционирования на 5 порядков меньше оптических частот.

Важное значение имеют **поверхностные плазмоны** (т.е. плазмоны, распространяющиеся по поверхности раздела «металл–диэлектрик») и **локализованные** в наночастицах плазмоны – электроны проводимости. На поверхности раздела металл – диэлектрик возникают поверхностные плазмоны, Они существуют только в области непрозрачности металла ($\acute{\varepsilon} < 0$) и поэтому могут иметь сильную локализацию в пространстве на оптических частотах. Длина распространения плазмонов вдоль поверхности «серебро–воздух» около 16 мкм, а в самом металле глубина проникновения и степень локализации остается примерно 20 нм в широком диапазоне частот. Поверхностные плазмоны могут существовать в различных слоистых гетеросистемах: в металлической пленке или в диэлектрической пленке, окруженной металлическими полупространствами…

Как известно, металлы хорошо отражают свет, но не пропускают его. В сверхвысокочастотном и инфракрасном диапазоне металлы широко используются для создания волноводов и резонаторов. В этой области по мере увеличения частоты света поглощение увеличивается. В ультафиолетовой области некоторые металлы оказываются прозрачными (Na), а другие (Ag, Au) являются сильно поглощающими (из-за зонных переходов). В металлах возникают и распространяются **объемные плазмоны**. Они существуют только в области

прозрачности металлов и не могут быть сильно локализованы, так как при заданной частоте их длины волн большей, чем длины волн света в свободном пространстве, т.е. не относятся к наноплазмонике.

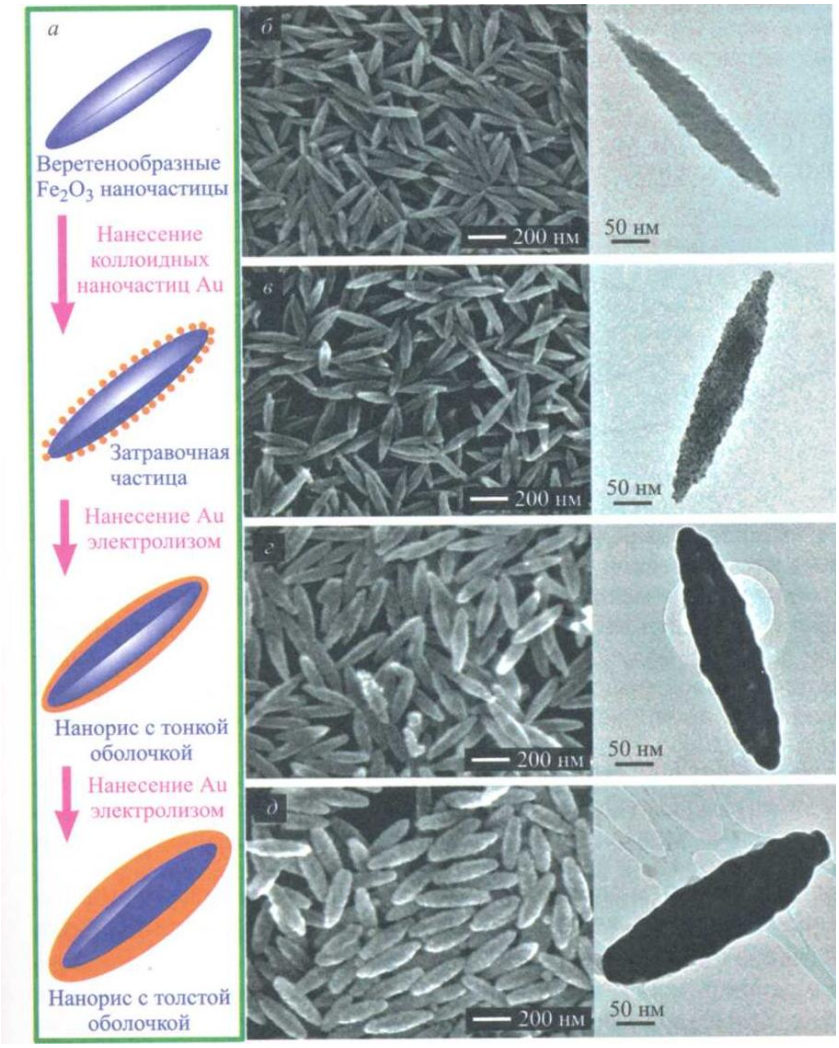


Рис. 12.9. Схема синтеза наночастиц с ядром из гематита Fe_2O_3, покрытого золотой оболочкой (нанорис) (а); изображение начальных нанокристаллов гематита (продольный размер ~ 340 нм, поперечный ~ 54 нм) (б); изображение нанокристаллов гематита, покрытых затравочными кластерами золота диаметром 2 нм (в); изображение нанокристаллов гематита, электролитически покрытых пленкой золота толщиной 13.1 +1.1 нм (г); изображение нанокристаллов гематита, электролитическипокрытых пленкой золота толщиной 27.5 + 1.7 нм (д) [19]

Колебания электронов проводимости в металлических наночастицах, в отличие от поверхностных и объемных плазмонов, называют **локализованными плазмонами**. В наночастице заданной формы плазмоны могут существовать только при фиксированных частотах, которые называют частотами плазмонных резонансов.

Большое значение имеют слоистые наночастицы. Так, наночастицы гематита Fe_2O_3, покрытые золотом, имеют плазмонные резонансы легко настраивающиеся в широком диапазоне частот.

Практическое использование наноплазмоники может решить многие актуальные проблемы. Например, в медицине при лечении опухолей. Магнитные наночастицы с заданной температурой перехода (температурой Кюри) локализуют в зоне опухоли (они подвижны и управляемы в магнитном поле), затем с помощью переменного магнитного поля их нагревают до строго запрограммированной температуры. Такой нагрев разрушает раковые клетки или увеличивает их чувствительность к химиотерапии. Одновременно магнитные наночастицы могут служить средством доставки лекарственных средств к опухоли. Пре-

имуществом нагрева опухоли магнитным полем радиочастотного диапазона является очень слабое поглощение радиоизлучения живой биотканью., что позволяет локализовать нагрев в той области, где находятся магнитные частицы. Такими частицами для гипертермии являются сплавы «палладий–никель» и манганиты натрия, стронция и серебра

$NaLaMnO_3$, $Sr_{0,2}La_{0,8}MnO_3$. Отдельные ферромагнитные наночастицы при хранении слипаются в крупные агрегаты, а при введении в организм животного немедленно образуют тромбы и приводят к разрыву и некрозу тканей. Для биосовместимости и снижения токсичности наночастицы стабилизируют декстраном (золи декстран-феррит).

Биосенсоры на основе поверхностных плазмонных резонансов – наиболее используемые и уже производимые нанообъекты [19]. Биосенсоры на поверхностных плазмонах используют для биохимических анализов на глюкозу и мочевину, для иммунологических анализов белков, гормонов, лекарств, стероидов вирусов, ДНК и исследования кинетики действия лекарственных препаратов. Биосенсоры на поверхностных плазмонах используют явление их сильной локализации чрезвычайной чувствительности к изменению диэлектрических свойств среды вблизи поверхностей раздела. Достоинством таких биосенсоров является:

– широкий класс исследуемых биомолекулярных систем;

– достаточно высокая скорость измерений;

– малые количества вещества для анализа.

Биосенсоры на локализованных плазмонах чувствительны к окружению. Так **агрегирование наночастиц** с фиксированными расстояниями между ними, образование димеров, тримеров наночастиц позволяет упростить процедуру иммунологических анализов крови. **Создание оболочечных наночастиц** с заданной гетероструктурой и диэлектрической проницаемостью дает насыщение плазмонного резонанса только при определенных соотношениях размеров. Например, оптимальной является белковая оболочка на поверхности золотых наночастиц с толщиной в два раза больше диаметра самой наночастицы.

Кроме того, используются отдельные металлические наночастицы как метки для быстрых и точных анализов в качестве замены флюоресцентных меток. Главным преимуществом золотых меток является их большое сечение рассеяния и высокая фотостабильность.

Важнейшим направлением развития наноплазмоники является элементная база для интегральных схем на наноплазмонах. Элементы таких интегральных схем имеют наноразмеры и оптические частоты функционирования. Создаются плазмонные процессоры и другие устройства быстрой обработки и передачи информации: волноводы, сплиттеры, затворы, переключатели, антенны и т.д.

12.3. Наноспинтроника и наноматериалы

Электроны обладают зарядом и спином; до недавнего времени их зарядовые и спиновые характеристики рассматривались отдельно. В электронике заряды электронов подвергаются воздействию электрических полей, при этом спиновыми свойствами пренебрегают. Свойства спина используют применительно к магнитной записи, намагниченности ферромагнетиков. Спинтроника берет свое начало в исследованиях по влиянию спина на электрическую проводимость в ферромагнитных металлах [20–24, 35–38].

Электрон обладает спином (вращательным моментом вокруг своей оси), в соответствии с квантовой электродинамикой значение спина электрона равно +1/2 и –1/2, (квант света фотон обладает спином равным 1). Поскольку электрон заряженная частица, то кроме механического спинового момента он обладает магнитным спиновым моментом, равным одному магнетону Бора $\mu_Б$ (незаряженный фотон магнитным моментом не обладает). Если рассматривать перенос спина электрона, то получается спиновый ток (механический и магнитный). В обычных условиях противоположные спины компенсируют друг друга, поэтому спиновый ток равен нулю. Если спины всех частиц принимают одинаковую ориентацию, то возникает макроскопическая намагниченность вещества (глава 3).

Электроны с противоположными спинами на уровне Ферми находятся в разных состояниях, обладают различной энергией, поэтому проявляют различные свойства проводимости. Следует отметить, что магнитным спином обладают не только электроны, но и некоторые другие элементарные частицы, например, протоны и атомные ядра, спиновые свойства приписывают и квазичастицам. Спинтроника изучает магнитные и магнитооптические взаимодействия, динамику и когерентные свойства спинов в конденсированных средах. **Наноспинтроника изучает квантовые магнитные явления в объектах нанодиапазона, наночастицах и наноструктурах**. Спинтроника – направление в физике конденсированного состояния, мультидисциплинарная область науки и техники, центральной темой которой является спин-зависимый электронный транспорт в твердых телах и наноразмерных структурах. Она охватывает фундаментальные вопросы спин-зависимых явлений и прикладные вопросы создания принципиально новых электронных устройств, построенных на возможности манипулировать спиновыми степенями свободы.

Наряду с ранее известными явлениями магнетизма и магнетиками по мере развития спинтроники выявились новые интересные объекты – магнитные полупроводники, которые одновременно могут быть магнитами, полупроводниками и оптическими средами. Химические нанотехнологии позволяют создавать для спинтроники разнообразные наноструктуры с задаваемыми магнитными свойствами. Спинтроника отличается тем, что использует дополнительную информацию о состоянии вещества с помощью магнитного момента квантовых частиц.

Два уникальных явления лежат в основе спинтроники [23, 24]. Во-первых, это **магниторезистивный эффект** в многослойных магнитных структурах – гигантское магнетосопротивление (ГМС) и туннельное магнетосопротивление в туннельных магнитных структурах (ТМС). Во-вторых, появление вращающего момента, действующего со стороны спинового тока на локальные магнитные моменты в наноструктурах – **эффект переноса спина**. В первом случае магнитное поле используется для управления магнитным состоянием многослойной наноструктуры, тем самым позволяя управлять поляризованным током через неё. Во втором случае появляется возможность манипулировать магнитным состоянием наноструктуры, используя поляризованный по спину транспортный ток. Эффект переноса спина может вызвать прецессию намагниченности наноразмерного ферромагнетика с частотами, лежащими в сверхвысокочастотном диапазоне.

В многослойных магнитных гетероструктурах открыто новое явление **– гигантское магнитное сопротивление – значительное (до 100–1000%) увеличение электрического сопротивления при действии на образец внешнего магнитного поля** [25, 38]. В некоторых структурах обнаружен ещё больший магниторезистивный эффект – **колоссальное магнетосопротивление (КМС)** – увеличение электрического сопротивления более чем на 10000% [26]. Это явление имеет место только в наногетероструктурах и слоистых нанокомпозиционных материалах. В массивных материалах такой же природы и при таких же условиях наблюдалось увеличение электрического сопротивления всего лишь на 3%.

Явление туннельного магнетосопротивления (ТМС) наблюдается в туннельных магнитных структурах (туннельные переходы между ферромагнитными наноэлектродами или наночастицами с различным электрическим сопротивлением в случаях параллельной и антипараллельной ориентаций магнитных моментов). На рис. 12.10 представлено изображение тонкого неупорядоченного граничного слоя на поверхности гранулы манганата лантана-кальция и схема, поясняющая формирование магнитных туннельных переходов в поликристаллическом образце.

Эффекты ТМС через прослойку MgO (туннельный барьер) достигают 600%. Высокая спиновая поляризация достигается селекцией туннелирующих волн определенной симметрии в монокристаллическом барьере и хорошо иллюстрирует суть самого явления спинтроники. Магнитные туннельные переходы лежат в основе новой концепции оперативной магнитной памяти MRAM (Magnetic Random Access Memory, или магнитная память с произвольным доступом).

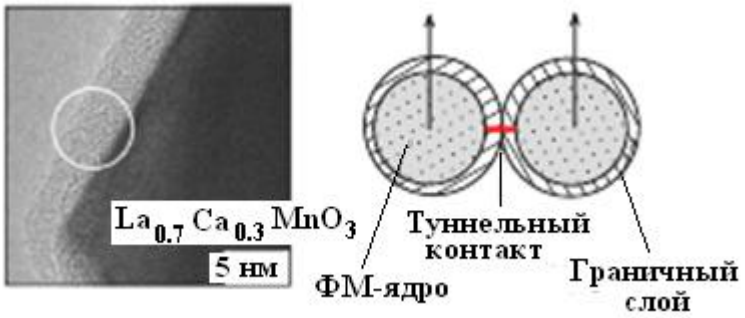


Рис. 12.10. Изображение края частицы $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (а); схема формирования магнитных туннельных переходов в манганате (б) [23].

Нанокристаллические металлические композиционные системы содержат растворенные кластеры магнитного металла, например, ферромагнетиков Fe, Co, Gd в матрице металлов с высокой электропроводностью, например, Cu или Ag (непременным условием таких систем является плохая взаимная растворимость металлов). В такой наносистеме (состоящей из проводящей металлической матрицы и инкорпорированных в нее магнитных кластеров) происходит рассеяние электронов проводимости на магнитных моментах кластеров. Такие кластеры достаточно малы и могут обладать суперпарамагнитными свойствами. Однако, для электронов проводимости, движущихся со скоростью Ферми, магнитные моменты кластеров «заблокированы», поскольку время изменения намагниченности (~ 100 с) намного превышает время прохождения электронов через образец (~ 10^{-9} с). Даже для высоких температур, при которых отсутствует остаточная намагниченность или остаточный магнитный момент, в наносистеме наблюдается эффект ГМС.

Электроны в металлах рассеиваются на магнитных моментах кластеров прежде, чем изменят направление спина, но относительная ориентация магнитных моментов кластеров влияет на скорость рассеяния, и, соответственно, на электропроводность: при изменении направления магнитных моментов кластеров под действием внешнего магнитного поля они начинают взаимодействовать с электронами проводимости, что приводит к изменению электропроводности. Величина и само существование ГМС определяются соотношением между длиной свободного пробега электрона и расстоянием между соседними магнитными кластерами, которое зависит от концентрации кластеров в матрице. При низкой концентрации металла в матрице, и соответственно, большой длине свободного пробега электрона он претерпевает многочисленные акты рассеяния прежде, чем начнет взаимодействие с магнитным кластером. В этом случае направление магнитного момента кластера не влияет на электронное рассеяние и эффект ГМС отсутствует. При большой концентрации кластеров они взаимодействуют друг с другом, что также приводит к исчезновению ГМС.

Для наносистемы Co – Ag эффект ГМС проявляется при концентрации кобальта 15 – 40%. Максимальный эффект ГМС наблюдается при концентрации кобальта ~ 20%, что связано с оптимальным значением размеров кластеров кобальта в матрице серебра. Эффект возрастает с уменьшением температуры. ГМС определяется отношением поверхности магнитных кластеров и площади межфазных границ к их объему, а спинзависимое рассеяние происходит именно на межфазных границах между кластерами и матрицей.

Значительный ГМС наблюдается в манганатах со структурой перовскита. Например, в пленках $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_x$ на подложке $LaAlO_3$. Пленки толщиной 100–200 нм были получены с помощью лазерного эпитаксиального напыления компонентов системы La – Ca – Mn – O на подложку и нагрева в атмосфере кислорода. На этом же материале показано, что эффект ГМС не зависит от направления магнитного поля. На возникновение ГМС основное влияние оказывает фазовый переход полупроводник – металл, а не магнитный фазовый переход.

Явление ГМС – используется с конца 1990 г. в магнитных головках жестких дисков, в результате чего емкость дисков возросла в сто раз. Технология жестких дисков перенесена на мобильные устройства, фото- и видеокамеры и портативные мультимедийные плееры.

Открытие ГМС в направлениях, перпендикулярных слоям гетероструктур, выявило **эффекты спиновой аккумуляции (**spin-transfer to rque effect, накопление электронов со спинами вверх или вниз вблизи границ раздела фаз), управляющие прохождением спин-поляризованного тока через последовательно расположенные магнитные и немагнитные слои. По обе стороны от границы на расстоянии спиновой диффузионной длины имеется обширная область проявления спин-аккумуляционных эффектов, в которой ток постепенно деполяризуется вследствие процессов переворота спина.

Явление **переноса спина** будет иметь много важных приложений. Переключения за счет переноса спина даст большие преимущества в точной адресации и низком энергопотреблении. Явление переноса спина приводит к генерации колебаний в микроволновом диапазоне частот, поэтому позволит разработку соответствующих генераторов, обладающих быстродействием и добротностью (но пока малой мощностью).

Многообразие спиновых явлений наблюдается и используется в полупроводниковой спинтронике [22, 37].

Возникло новое научное направление – **молекулярная спинтроника**. В углеродных молекулах, вследствие малого спин-орбитального взаимодействия, ожидается продолжительное время жизни спина и высокие эффекты ГМС.

В проводящих ферромагнетиках носители тока поляризованы по спину, их спектр расщеплен на две подзоны, которые заселяются электронами с параллельной и антипараллельной магнитному моменту образца проекцией спина. По порядку величины спиновое расщепление соответствует температуре Кюри этих материалов. Можно считать, что в ферромагнетиках существует колоссальное «обменное поле» с напряженностью $H \sim k_B \cdot T_C/\mu_B \sim 10^6$–$10^7$ Э (T_C – температура Кюри, k_B постоянная Больцмана, μ_B – магнетон Бора) [24].

Методы наноструктурирвания являются эффективным инструментом управления магнитным состоянием ферромагнетиков. Достижения спинтроники используются в автомобильной промышленности, биомедицинской технологии и других отраслях науки и производства. Спинтронике надлежит занять важное место в науке и технологиях XXI века.

12.4. Высокотемпературные сверхпроводники

Сверхпроводимость – явление резкого падения электрического сопротивление вещества (практически до нуля) при уменьшении температуры [27–36]. Сопротивление металлов в сверхпроводящем состоянии меньше, чем 10^{-20} Ом·см (для сравнения, сопротивление чистой меди составляет ~ 10^{-9} Ом·см) [27–31]. Большинство металлов (за исключением Cu, Ag, Au, Pt, щелочных, щелочно–земельных, а также ферромагнитных Fe, Co, Ni, Gd) проявляют свойства сверхпроводников. Сверхпроводимость была обнаружена ещё в 1911 г. Х. Камерлинг–Оннесом у металлов при критических температурах T_K близких к абсолютному нулю (табл. 12.1).

В 1967 г. явление сверхпроводимости получило теоретическое обоснование. Суть явления у металлов состоит в образовании **связанных электронных пар** с противоположными спинами, которые взаимодействуя определенным образом с электронной структурой кристаллической решетки металлов, проявляют **сверхтекучесть** «электронной жидкости» [27]. У металлов переход в сверхпроводящее (СП) состояние происходит в очень узком интервале температур – 10^{-3}– 10^{-4} К и возрастает при наличии примесей и других дефектов структуры.

Слабое магнитное поле не проникает вглубь сверхпроводника СП не зависимо от того, было ли поле включено до или после перехода металла в СП состояние (эффект В. Мейснера). Магнитное поле выталкивается из сверхпроводящего образца, а СП ведет себя как

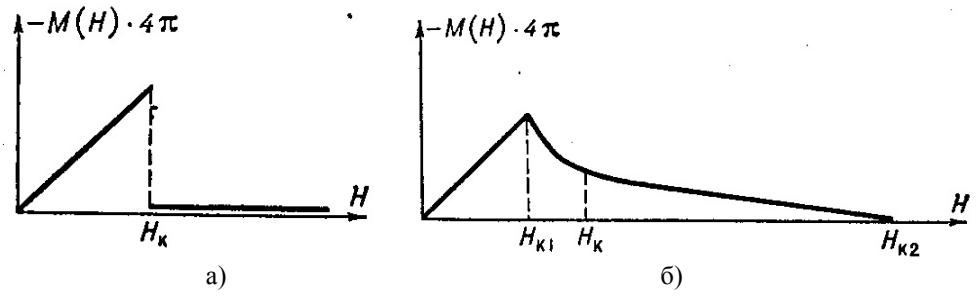
идеальный диамагнетик. В слабых магнитных полях в поверхностных слоях (толщиной 10^{-7}– 10^{-8} м) сверхпроводников цилиндрической формы появляются круговые незатухающие токи, сила которых такова, что магнитное поле этих токов компенсирует внешнее поле в толще сверхпроводника. В сильных полях СП может быть разрушена, если напряженность магнитного поля $H > H_c$.

Таблица 12.1

Критические параметры сверхпроводников

Вещество	Критическая температура T_c, К	Критическое магнитное поле H_c, Э
Сверхпроводники первого рода		
Свинец	7.2	800
Тантал	4.5	830
Олово	3.7	310
Алюминий	1.2	100
Цинк	0.88	53
Вольфрам	0.01	1.0
Ниобий	9.25	40000
Сплав НТ-60 (Ni-Ti-Zr)	9.7	100000
Сплав Ni-Ti	9.8	100000
Y_3Ga	14.5	350000
Nb_3Sn	18.0	250000
Сверхпроводники второго рода		
$PbMo_6O_8$	15	600000
Nb_3Ge	23	±
$SrTiO_3$	0.2 – 0.4	130
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	122	
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	153	
$YBa_2Cu_3O_7$	92 – 94	

По отношению к внешнему магнитному полю СП подразделяется на две большие группы. **Сверхпроводники 1-го рода** резко меняют свою намагниченность (рис. 12.11, *а*), а **сверхпроводники 2-го рода** – постепенно (рис. 12.11 б). СП 1-го рода теряет свою сверхпроводимость в поле напряженностью $H = H_c$ (критическая напряженность), когда поле скачком проникает в металл, и он во всем объеме переходит в нормальное состояние. При этом удельный магнитный момент так же скачком уменьшается в десятки раз. Проникновение магнитного поля в сверхпроводники второго рода начинается в поле меньшем, чем H_c, когда равновесие еще сдвинуто в сторону сверхпроводящего состояния (рис. 12.11, б). Фазовые диаграммы для сверхпроводников первого и второго рода имеют принципиальные отличия (рис. 12.12). В сверхпроводниках второго рода при увеличении температуры или напряженности магнитного поля нормальные области вещества зарождаются в форме нитей, пронизывающих образец и имеющих толщину, сравнимую с глубиной проникновения магнитного поля.



а) б)

Рис. 12.11. Кривые намагничивания сверхпроводников:
а – первого рода; б – второго рода
(образцы − длинные цилиндры; намагничивание вдоль оси цилиндра) [27]

При увеличении внешнего поля концентрация нитей возрастает, что и приводит к постепенному уменьшению магнитного момента. В интервале значений поля от H_{c1}до H_{c2} сверхпроводник находится в смешанном состоянии.

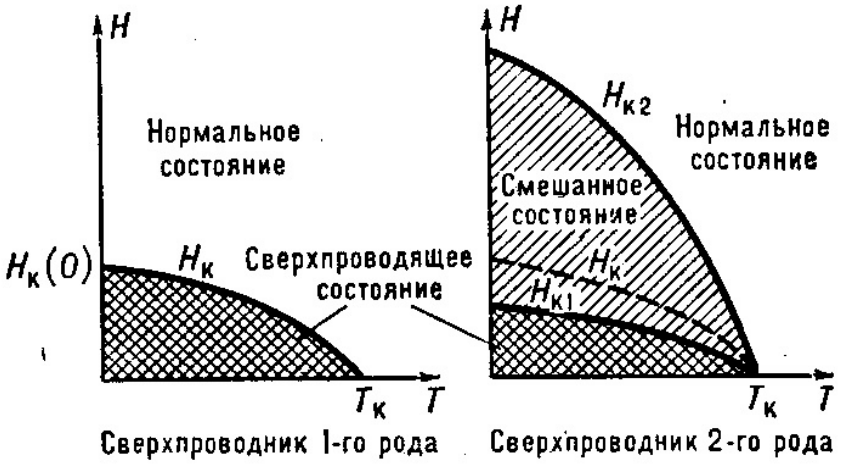


Рис. 12.12. Фазовая диаграмма для сверхпроводников (а) – 1-го и (б) – 2-го рода [27]

Идея достижения сверхпроводимости при комнатных температурах привлекает внимание ученых уже давно. В последние десятилетия синтезированы новые металлокерамические наноструктурированные материалы, позволяющие достичь критических температур перехода в сверхпроводящее состояние выше 150 К. Это сверхпроводники второго рода. К ним относятся нестехиометрические купраты f–элементов. Так, например, Y_2BaCuO_3, имеет критическую температуру ~ 94 К, а $HgBa_2Ca_2CuO_3$ – 153 К. На рис. 12.13 и 12.14 приведены перовскитоподобные структуры некоторых высокотемпературных сверхпроводников.

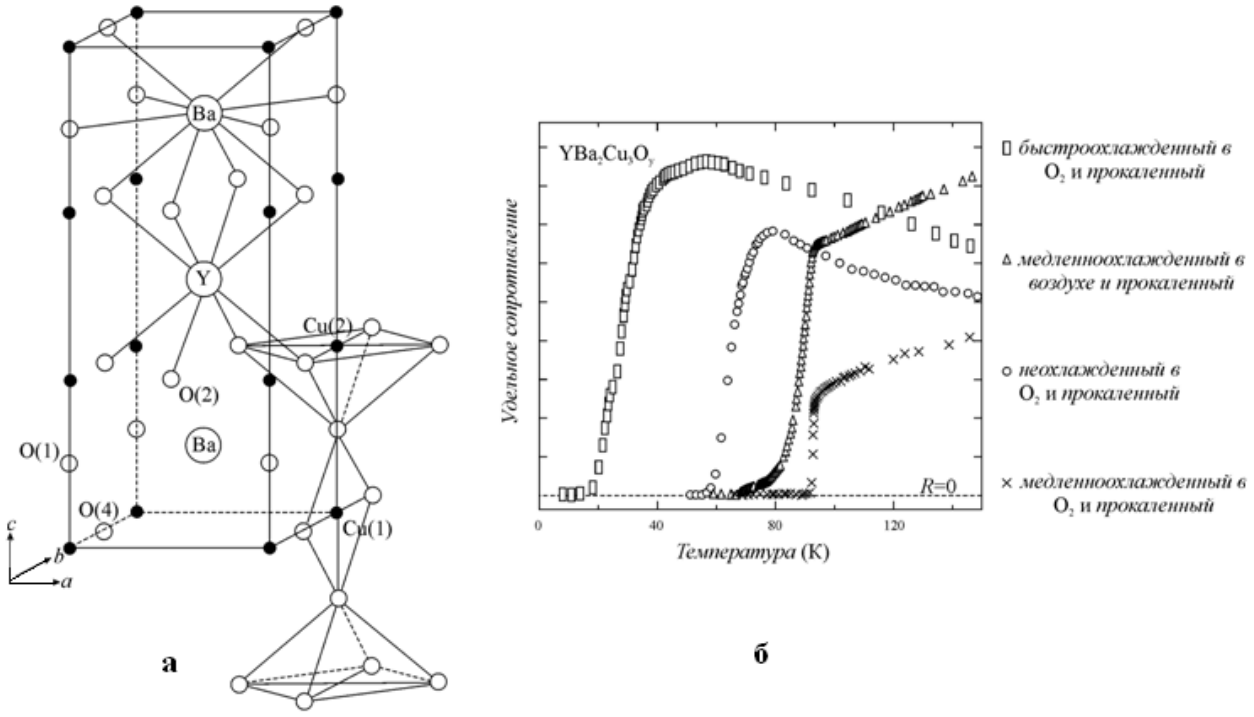


Рис. 12.13. Структура $YBa_2Cu_1O_7$ – а; б – зависимость удельного сопротивления от температуры $YBa_2Cu_3O_y$, полученного в различных условиях (содержание кислорода 0<y<1) [31]

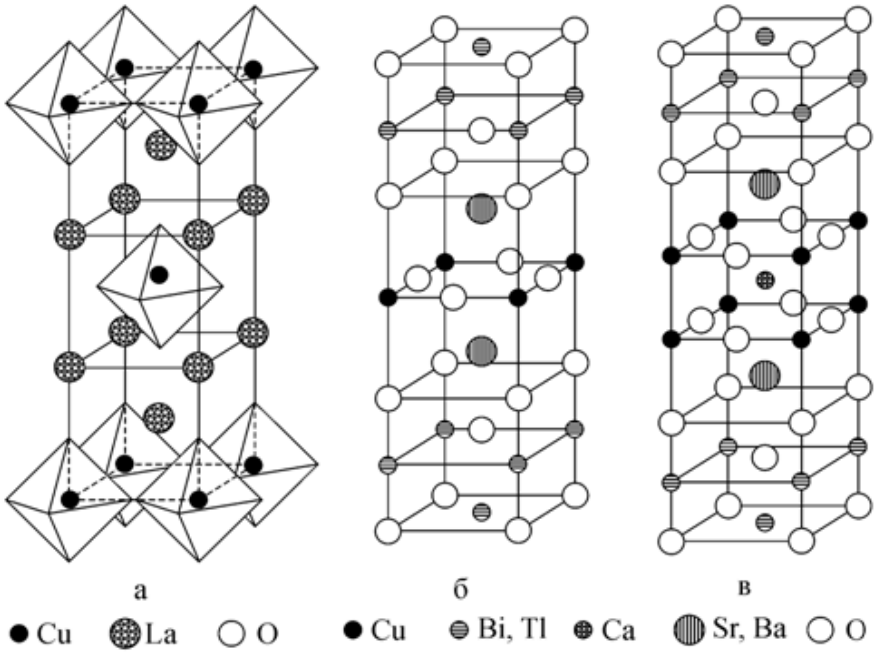


Рис. 12.14. Кристаллическая структура сверхпроводящих соединений:
а – La_2CuO_4; б – $Bi_2Sr_2CuO_6$; и $Tl_2Ba_2CuO_6$;; в − $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$; и $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$; [31]

Особенности кристаллической структуры в сочетании со специфической морфологией наночастиц и межчастичных контактов позволяют достичь устойчивого сверхпроводящего состояния при высоких критических температурах и напряженностях магнитного поля.

ВТСП–материалы имеют сложную структуру, их наночастицы чаще имеют нитеобразную или ламелярную форму, содержат множество двойниковых структур (рис. 12.15, 12.16).

Рис.12.15. Изображение двойниковой структуры высокотепературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (поперечный размер двойника 30–40 нм) [40]

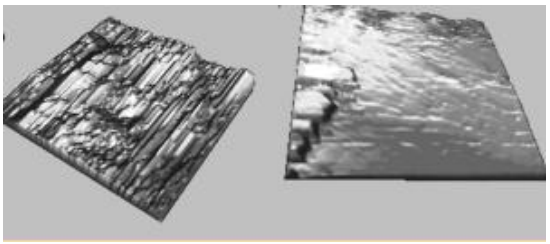


Рис. 12.16. Микрофотографии пленок $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$, полученные с помощью СТМ

Такие пленки получают механохимическим синтезом сначала гомогенизацией фаз Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$ и CuO, затем отжигом на воздухе при 800^{o}C в течение 10 часов. Полученную шихту перетирают, помещают в спирт и пасту наносят на подложку MgO. Далее следует кратковременный подплав при 890^{o}C, длительный фазообразующий отжиг

при 840°С 12– 24 часа и контроль физических свойств. Отжиг – нагрев, выдержка и охлаждение материала по заданной температурной и временной программе с целью улучшения структуры, достижения большей однородности материала, снятия внутренних напряжений и, главное, улучшение заданного качества. Закалкой называют нагрев и выдержку материала при заданной температуре с последующим быстрым охлаждением. Для получения наноструктурированных материалов это особые термические режимы, позволяющие получить или сохранить вещества в размерном нанодиапазоне.

К методам получения ВТСП относится, в первую очередь, метод пропитки высокотемпературным купратным расплавом ткани, состоящей из волокон оксида иттрия, или керамической «пены», приготовленной с использование порошка Y_2BaCuO_3, органической связки и полимерной матрицы, то есть при помощи современной керамической технологии. При охлаждении расплава Y_2BaCuO_3 в определенном режиме полупроводящий оксид превращается в сверхпроводящий иттрий–бариевый купрат. Введение ориентированных затравок инициирует направленную кристаллизацию сверхпроводящей фазы с сохранением геометрических особенностей формы образца, что приводит к сверхпроводнику сложной формы в виде ткани, пены и т.д.

Основной сложностью создания сверхпроводящих материалов является высокая анизотропия физических свойств этих материалов [18]. Например, в случае иттрий–бариевого сверхпроводящего купрата разориентация кристаллитов лишь на 5–10 градусов может привести к падению транспортного критического тока (основной практически важный параметр для большинства практических применений ВТСП) не просто в несколько раз, а на порядки величины. Для практического использования сверхпроводящих материалов требуется технически сложная процедура создания двухосно текстурированных слоев (однонаправлено ориентированных кристаллитов в поликристаллах), а для некоторых применений – еще и на гибких длинномерных подложках.

Уникальным является **прием направленной кристаллизации** РЗЭ–бариевых купратов (РЗМ – редкоземельные элементы, 4f– и 5f– элементы) на металлической подложке в искусственно созданном градиенте концентрации РЗЭ–элементов. Использование концентрированных градиентов является эффективным способом контроля ориентации кристаллитов в толстых пленках в силу большой величины локально создающихся пересыщений при переохлаждении системы.

Наиболее популярный в настоящее время метод **эпитаксии** эффективен лишь для тонких (~ до 1 мкм) пленок при использовании дорогих монокристаллических подложек. Методы осаждения тонких пленок сами по себе достаточно дороги и трудоемки. Создать альтернативную технологию удалось совместными усилиями *ACCESS* (Центр по исследованию процессов кристаллизации в космическом пространстве (Аахен, Германия) и химического факультета МГУ). Для текстурирования толстых (~ 50–100 мкм) пленок использовали гибридный подход – ориентирующее влияние подложки и формирование крупных зерен расплава. Оригинальность методики состоит в том, что соответствующий симметричный рельеф, повторяет симметрию подложки (канавки или квадратной насечки) и типичный размер кристаллов (0.1–1мм) фазы $Y_2Ba_2Cu_3O_7$ (рис. 12.7). Создание такого поверхностного рельефа обеспечивает взаимную ориентацию в плоскости (*ab*) до 90 % растущих из расплава кристаллитов. В основе метода лежит целый ряд физико–химических явлений: специфические аспекты смачивания, поверхностного натяжения и мениска, гетерогенного зародышеобразования, перераспределения компонентов расплава; капиллярные эффекты; эффекты кристаллизационного давления; топографическое влияние стенок элементов рельефа. Процесс достаточно универсален и позволяет текстурировать совершенно различные материалы на практически произвольных подложках. При детальной и тщательной проработке он может привести к полному текстурированию материала поликристаллического слоя в соответствии с симметрией расположения искусственных элементов рельефа. Это сложное явление называют по-разному: «графоэпитаксия», «графотекстури-

рование», флюидная самосборка, микрореплики. Подобные способы получения керамических ВТСП представляют собой перспективную область исследований для специалистов самого различного профиля.

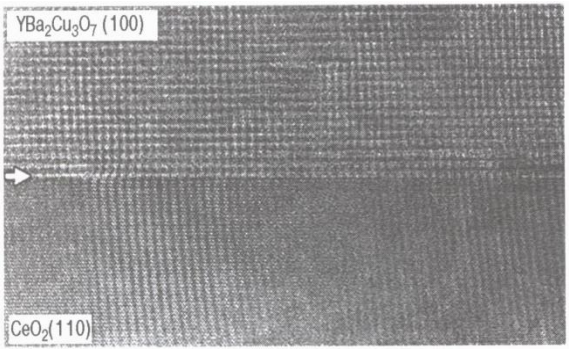


Рис. 12.17. Эпитаксиальная пленка сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ на монокристаллической подложке CeO_2 [40]

Основная область применения сверхпроводников – конструкционные материалы в сверхпроводящих магнитах (в ускорителях элементарных частиц, устройствах магнитной левитации), материалы для создания высокочувствительных магнетометров (ЯМР – томографах, магнитокардиографах, магнитоэнцефалографах), накопители магнитной энергии, материалы электропроводящих линий, и др. [18, –31].

На практике используют пленочные образцы (рис.12.16). Подобная система используется как индуктивный сверхпроводящий ограничитель тока, так в Швейцарии она функционирует при напряжении 10 кВ, ток 70 А, плотность тока более $6.6 \cdot 10^4$ А/см^2, мощность 1,2 МВА. С 2010 г налажено промышленное производство сильноточных проводов и пленок ВТСП протяженностью более 400 м.

Уже разработаны технологии прокладки ВТСП кабелей, существуют специальные соединительные муфты и токовые выводы с криостатами.

Сверхпроводниковые магнитные системы предполагается использовать для поджига, удержания и управления дейтерий–тритиевой плазмы, разогретой до температур ~ 100 млн. К в Международном Термоядерном Экспериментальном Реакторе (ИТЭР), в сооружении которого принимают участие: Евросоюз, Индия, Китай, Корея, Россия, США и Япония.

12.5. Метаматериалы

Интересными свойствами обладают так называемые **метаматериалы** [18, 32–34]. В отличие от фотонных кристаллов, в метаматериалах размеры рассеивающих элементов и расстояния между ними много меньше длины волны излучения, поэтому такие искусственные материалы рассматриваются как обычные материалы, у которых вместо атомов или молекул используются наночастицы. При этом в наномасштабе электрические и магнитные поля рассматривают независимо и, следовательно, независимо управляют значениями эффективных диэлектрической и магнитной проницаемостей путем использования наночастиц различной формы. Метаматериалы – это композиционные материалы, свойства которых обусловлены не столько индивидуальными физическими свойствами их компонентов, сколько микроструктурой. Термин «метаматериалы» особенно часто применяют по отношению к тем композитам, которые демонстрируют свойства, нехарактерные для объектов, встречающихся в природе.

Одним из наиболее горячо обсуждаемых в последнее время типов метаматериалов являются объекты с отрицательным показателем преломления. Известно, что показатель преломления среды (n) является величиной, показывающей во сколько раз фазовая ско-

рость электромагнитного излучения в среде (V) меньше скорости света в вакууме (c): $n=c/V$. Показатель преломления вакуума равен 1 (что, собственно, следует из определения), тогда как для большинства оптических сред он больше 1. Например, обычное силикатное стекло имеет показатель преломления 1.5, а значит, свет распространяется в нем со скоростью в 1.5 раза меньше, чем в вакууме.

На теоретическую возможность существования уникальных материалов с отрицательным показателем преломления указал советский физик В. Веселаго почти 40 лет назад. Дело в том, что коэффициент преломления связан с двумя фундаментальными характеристиками вещества: диэлектрической проницаемостью ε и магнитной проницаемостью μ простым соотношением $n^2 = \varepsilon \cdot \mu$. Несмотря на то, что данному уравнению удовлетворяют как положительные, так и отрицательные значения n, ученые долго отказывались верить в физический смысл последних – до тех пор, пока В. Веселаго не показал, что n может быть меньше нуля в том случае, если одновременно $\varepsilon < 0$ и $\mu < 0$.

Природные материалы с отрицательной диэлектрической проницаемостью хорошо известны – это любой металл при частотах ниже плазменной частоты (при которой металл становится прозрачным). Гораздо сложнее создать материал с $\mu < 0$ – в природе такие материалы не существуют. Именно по этой причине работы Веселаго долгое время не привлекали должного внимания научной общественности. Прошло 30 лет, прежде чем английский ученый Джон Пендри (John Pendry) в 1999 г. показал, что отрицательная магнитная проницаемость может быть получена для проводящего кольца с зазором. Если поместить такое кольцо в переменное магнитное поле, в кольце возникнет электрический ток, а на месте зазора возникнет дуговой разряд.

Таким образом, возможны системы с отрицательным откликом как на электрическую, так и на магнитную компоненту электромагнитного излучения. Объединить обе системы в одном материале впервые удалось американским исследователям под руководством Дэвида Смита (David Smith) в 2000 г. Созданный ими метаматериал состоял из металлических стержней, ответственных за $\varepsilon < 0$, и медных кольцевых резонаторов, благодаря которым удалось добиться $\mu < 0$. С точки зрения микроволновой оптики метаматериал также однороден, как, например, коллоидный раствор для видимого света. Последовательно уменьшая размеры структурных элементов, можно создавать метаматериалы с отрицательным показателем преломления для терагерцевого и инфракрасного диапазонов спектра. Ученые ожидают, что, благодаря достижениям современных нанотехнологий, в самое ближайшее время будут созданы метаматериалы и для видимого диапазона спектра.

С точки зрения физики метаматериалы с отрицательным показателем преломления являются антиподами обычных материалов. В случае отрицательного показателя преломления происходит изменение других физических свойств вещества: обращение фазовой скорости электромагнитного излучения; допплеровский сдвиг происходит в противоположную сторону; черенковское излучение от движущейся заряженной частицы происходит в противоположном направлении; собирающие линзы становятся рассеивающими и наоборот... И все это – лишь небольшая часть тех удивительных явлений, которые возможны для метаматериалов с отрицательным показателем преломления. Практическое использование таких материалов, в первую очередь, связано с возможностью создания на их основе терагерцевой оптики, что, в свою очередь, приведет к развитию метеорологии и океанографии, появлению радаров с новыми свойствами и средств всепогодной навигации, устройств дистанционной диагностики качества деталей и систем безопасности, позволяющих обнаруживать под одеждой оружие, а также уникальных медицинских приборов.

Литература

1. Астапенко В.А. Физические основы фотоники. М.: МФТИ, 2005. – 104 с.

2. Inoue K., Ohtaka K. Photonic Crystals: Physics, fabrication and applications // Springer Series in Optical Sciences, 2004. – 320 p.

3. Joannopoulos J.D., Meade R.D., Winn J.N. Photonic Crystals // Princeton University Press, 1995.

4. Белявский В.И. Экситоны в низкоразмерных системах // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 5. – С. 93–99.

5. Ларкин А.И., Юу Ф.Т.С. Когерентная фотоника. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 319 с.

6. Нанотехнологии в электронике. Под ред. Чаплыгина Ю.А. М.: Техносфера, 2005. – 448 с.

7. Вознесенский С.С., Галкина А.Н., Кульчин Ю.Н., Сергеев А.А. Наноструктурированные морские биоминералы – перспективный прототип для биомиметрического моделирования // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, № 1–2. – С.126–133.

8. Кульчин Ю.Н., Багаев С.Н., Букин О.А., Вознесенский С.С., Дроздов А.Л., Зинин Ю.А., Нагорный И.Г., Пестряков Е.В., Трунов В.И. // Фотонные кристаллы на основе природных биоминералов океанического происхождения // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34, №15. – С. 1–7.

9. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Плеханов А.И., Шабанов В.Ф. Фотонные гетероструктуры на основе монокристаллических пленок опала // Докл. Академии наук, сер. физ. – 2007. –Т. 413, № 3. – С. 329–331.

10. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Елисеев А.П. Фотолюминесценция композиционных сенсорных пленок на основе структурированного мезопористого кренезема и фотонно–кристаллических структур // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, № 1–2. – С.117–121.

11. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Шабанов В.Ф. Новый метод получения ФК – опаловых пленок путем укладки монодисперсных сферических частиц кремнезема в регулярную структуру в среде поверхностно-активного вещества // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, № 5–6. – С.131–137.

12. Захаров А.Н., Майорова А.Ф., Ковба Н.Л., Быков М.А. Политермическое разложение соединения $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$, синтезированного в пустотах фотонного кристалла на основе SiO_2 // Журнал физической химии. – 2010. – Т.84, №3. – С. 538–544.

13. Черепанов А.Н., Иванов В.Ю., Королева Т.С., Шульгин Б.В. Люминесценция объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов LiF и NaF. Екатеринбург: ГОУВПОУГТУ–УПИ, 2006. – 304 с.

14. Hosono H. Built-in nahostructures in transparent oxides for novel photonic and electronic functions materials // Int. J.Appl. Ceram. Technol. – 2004. – V.1[2] – P.106-18.

15. Busch K., von Freymann G., Linden S., Mingaleev S.F., Tkeshelashvili L., Wegener M. Periodic nanostructures for photonics // Physics Reports. – 2007. –V.444. – P. 101–202.

16. Молчанов С.П., Лебедев-Степанов П.В., Климонский С.О., Шеберстов К.Ф., Третьяков С.Ю., Алфимов М.В. Самосборка упорядоченных слоев микросфер диоксида кремния на вертикальной пластинке // Российские нанотехнологии. – 2010. –Т.5, №5–6. – С. 54–65.

17. Филачев А.М. Таубкин И.И., Тришенков М.А., Твердотельная фотоэлектроника. Физические основы.– М.: Физматкнига, 2007. – 384 с.

18. Дубинов А.Е., Мытарева Л.А. Маскировка материальных тел методом волнового обтекания // Успехи физических наук. – 2010.– Т.180, №5. С. 475–502.

19. Климов В.В. Наноплазмоника. – М. ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 480 с.

20. Ферт А. Происхождение. Развитие и перспективы спинтроники // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, №. 12. – С.1336–1348.

21. Кусраев Е.Г. Спиновые явления в полупроводниках: физика и приложения // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, №. 7. – С.759–773.

22. Тарасенко С.А. Спиновые фототоки в полупроводниках // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, №. 7. – С.773–780.

23. Волков Н.С. Спинтроника: магнитные туннельные структуры на основе манганатов // Успехи физических наук. – 2012. – Т.182, №. 3. – С.263–285.

24. Фраерман А.А. Магнитные состояния и транспортные свойства ферромагнитных наноструктур // Успехи физических наук. – 2012. – Т.182, №. 12. – С.1345–1351.

25. Баклицкая О. Нобелевские премии 2007 г. Гигантское магнетосопротивление – триумф фундаментальной науки // Наука и жизнь. – 2007, № 11. –www.nkj.ru/archve/articles/12042/

26. Горбенко О.Ю., Босак А.А. Магнетосопротивление манганитов в слабых магнитных полях и его применение // Сенсор. – 2002. – №2. – С. 28–44.

27. Физическая энциклопедия. Т. 1 – 5. – М.: Изд. Сов. Энциклопедия. 1988 – 1998.

28. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Гинсберга Д.М. – М.: Мир. 1998. – 348 с.

29. Радлугин В.И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // Успехи химии. – 2004. – Т.73, №2. – С. 123 –156.

30. Кравченко В.С. Образование высокотемпературных сверхпроводников фазы $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ в функциональных материалах – керамике и композиционных лентах // Успехи химии. – 2011 г. – Т.80, в.5. – С.498–523.

31. Режим доступа: http://dssp.petrsu.ru/p/tutorial/ftt/Part1_/part1_1.htm

32. Smith D.R., Padilla W.J., Vier D.C., Nemat-Nasser S.C., Schultz S. Physical Review Letters. – 2000. – №84. – P. 4184.

33. Padilla W.J., Basov D.N., Smith D.R. // Materials Today.– 2006.– V. 9, №7-8. – P.28–35.

34. Митио Каку. Невидимость // Химия и жизнь. – 2009. – № 7. – С. 40–43.

35. Суздалев И.П. Многофункциональные наноматериалы // Успехи химии. – 2009. – Т.78, №3. – С. 266–301.

36. Кресин В.З., Овчинников Ю.Н. «Гигантское» усиление сверхпроводящего спаривания в металлических нанокластерах: сильное увеличение температуры перехода и возможность сверхпроводимости при комнатной температуре // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, №. 5. – С.449–460.

37. Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Эпштейн Э.М. Наноразмерные структуры с включением ферромагнитных металлических слоев: новые эффекты при прохождении перпендикулярного тока // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, №.4. – С.433–436.

38. Грюнберг П.А. От спиновых волн к гигантскому магнетосопротивлению и далее // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, №. 12. – С.1349–1358.

39. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. – 2009. – Т.78, №9. – С.867–888.

40. Нанотехнологии. Азбука для всех. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит. – 2008. – 368с.

Наноарт

Изображения вещества, полученные благодаря электронным и атомно-силовым микроскопам, стали объектом новейшего направления в искусстве – наноарта. Но чтобы цифровая печать превратилась в произведение искусства, необходимо всего лишь слегка приукрасить реальность.

Любая эпоха порождает новое направление в искусстве. Наш век подарил жизнь этому направлению – наноарту. Посредством развития нанотехнологий теперь можно легко заглянуть в глубинный слой веществ, ставший предметом творческого вдохновения для многих художников, знакомых с наукой. Их творения – это необычайно удивительные по своей красоте и необычности молекулярные и атомные пейзажи (вид естественных структур веществ), а также наноскульптуры (результат манипуляций с материей на молекулярном и атомном уровнях с применением физических и химических процессов). Такие работы представлены как на выставках нанотехнологий, так и в музеях современного изобразительного искусства. Они являются современными достижениями современной науки и искусства.

Для кого-то наноарт – та же фотография. Но это не так. Фотоснимки сделаны фотонами (частицами света), а изображения наноарта – электронами, проникающими в глубинные структуры материала. Полученные черно-белые изображения частиц и структур раскрашивают с применением разнообразных художественных технологий.

Крис Орфеску, румынский учёный и художник, живущий в США, положил начало этому направлению. Больше 20 лет он реализует программы, переплетающиеся в науке и визуальном искусстве. Применяя электронный микроскоп, Орфеску делает печать срезов твёрдых тел, чёрно-белые изображения раскрашивает на компьютере, добиваясь в своих снимках особой глубины и трёхмерности изображения. Он использует технику Digital Faux, специальные фильтры и создает эффект полупрозрачных слоёв. Получающиеся посредством этого картины настолько яркие, что напоминают творчество художников-абстракционистов, тем не менее их невозможно отнести к абстрактному искусству, так как они представляют собой цифровые изображения реальных объектов (рис. П1 – П8).

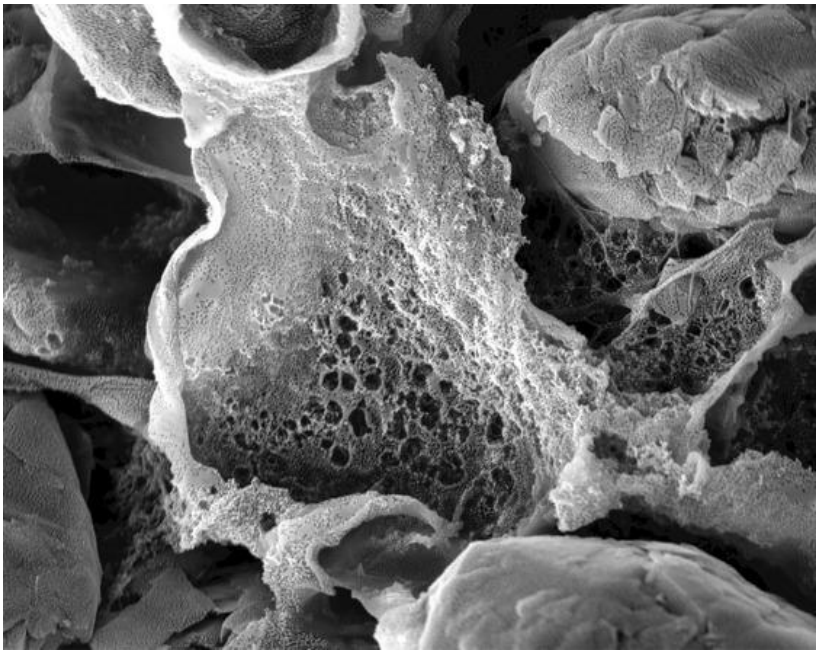


Рис. П1. Наноарт. Крис Орфеску. «Нано-гамак: релаксация на наноуровне». Частицы графита в полимерной полиэфирной смоле

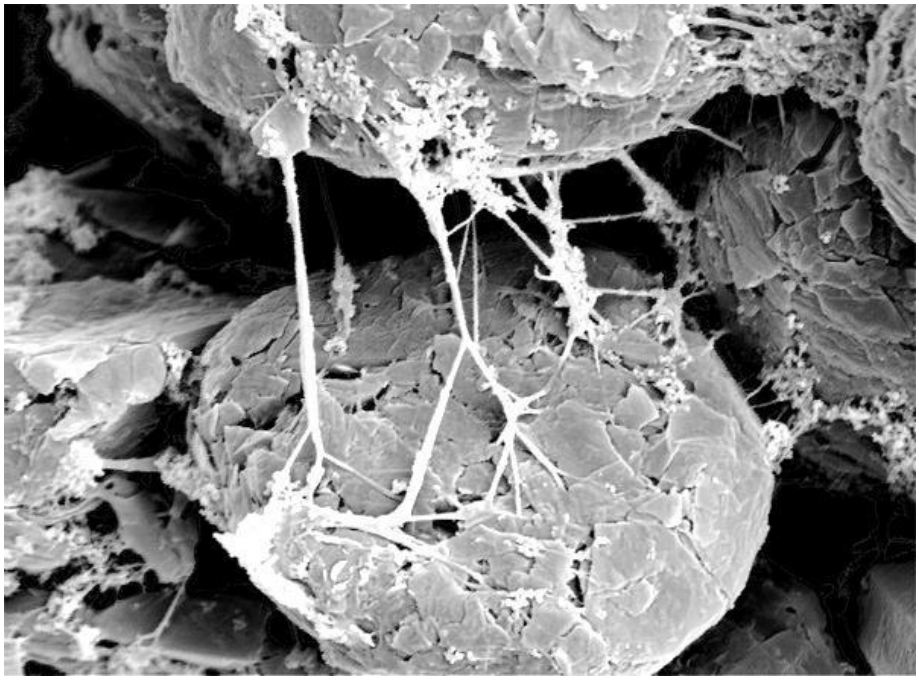


Рис. П2. Наноарт. Крис Орфеску «Крепко связанные».
Частицы графита в полимерной полиэфирной смоле

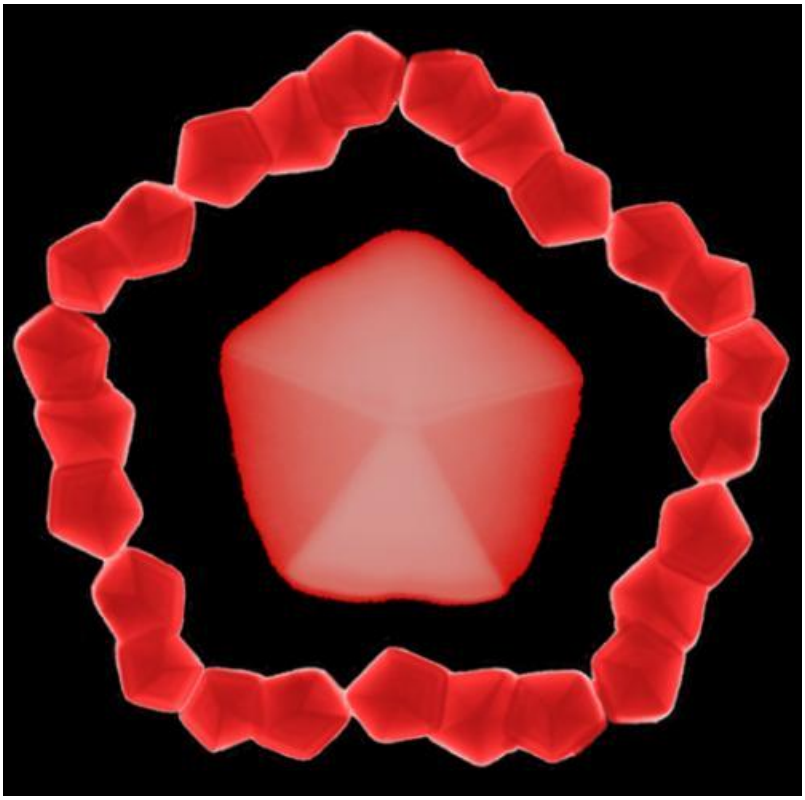


Рис. П3. Наноарт. «Красное и черное».
Наночастицы серебра, обладающие особенными плазмонными свойствами

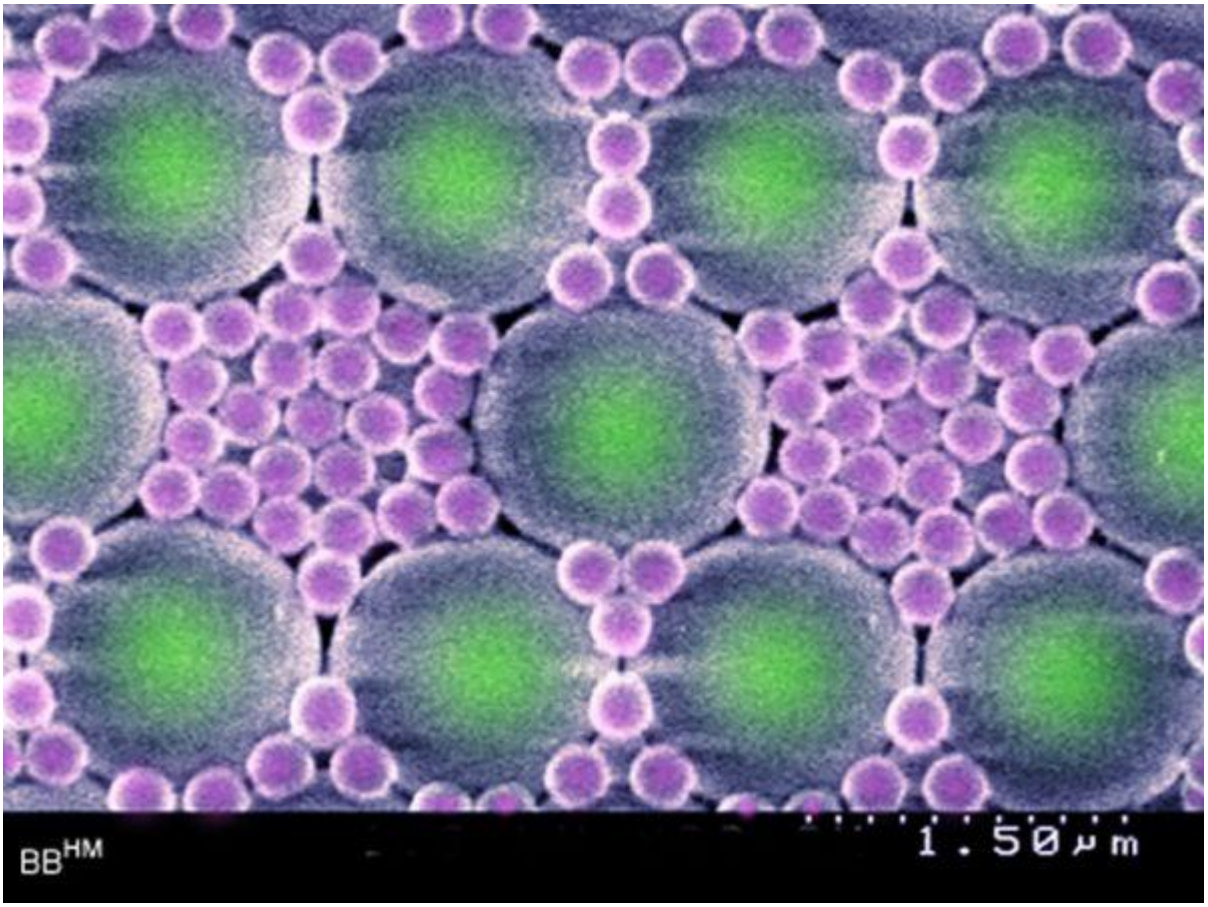


Рис. П4. Наноарт. Бинарные коллоидные самоорганизованные системы: вид поверхности. Большие частицы – полистирол, маленькие – диоксид кремния. Маленькие частицы диоксида кремния заполняют вакансии в плотнейшей упаковке частиц полистирола

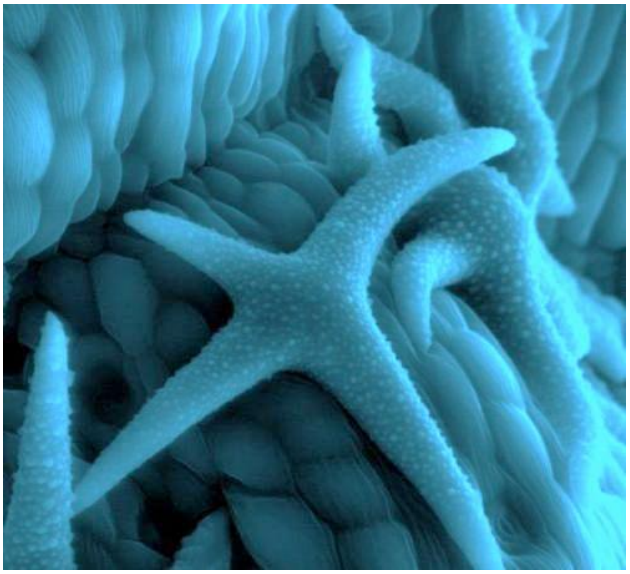


Рис. П5. Наноарт. Пестики цветов

Рис. П6. Наноарт. Микрогнездо

Рис. П7. Наноарт. Нановзрывы

Рис. П8. Наноарт. Безмолвное спокойствие. Цветочная пыльца

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ **3**
ВВЕДЕНИЕ **5**
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ **7**
1.1. Основные понятия **7**
1.2.История развития нанотехнологий **10**
1.2.1. Предпосылки развития нанотехнологий ***10***
1.2.2. Первые шаги развития нанотехнологий ***12***
1.3. Что сулит нам развитие нанотехнологий? **16**
Литература **17**
Глава 2. МНОГООБРАЗИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ И НАНОМАТЕРИАЛОВ **20**
2.1. Иерархия структурных элементов материи **20**
2.2. Классификация дисперсных наносистем **23**
2.3. Многообразие и классификация наночастиц и наноструктурированных материалов **27**
2.4. Классификация твердых наноматериалов **37**
2.5. Классификация композиционных наноструктур **40**
2.6. Классификация наноматериалов Глейтера и ее усовершенствованный вариант **44**
Литература **49**
Глава 3 РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ **52**
3.1. Особенности состояния наноструктур **52**
3.1.1. Неравновесность наносостояния ***54***
3.1.2. Состояние вещества на границе раздела фаз ***55***
3.1.3. Квантовая природа наносостояния ***57***
3.2. Возникновение качественно новых свойств при переходе от микро-
к наносостоянию вещества. Размерные эффекты **60**
3.2.1. Плотность ***60***
3.2.2. Новые фазовые состояния ***61***
3.2.3. Особенности релаксации поверхности ***62***
3.2.4. Самопроизвольная деформация кристаллической решетки ***62***
3.2.5. Микронапряжения в наноструктурах ***63***
3.2.6. Дефектность наночастиц ***64***
3.2.7. Температуры фазовых превращений ***65***
3.2.8. Теплоёмкость ***67***
3.2.9. Работа выхода электрона ***68***
3.2.10. Ионизационный потенциал ***69***
3.2.11. Электропроводность ***70***
3.2.12. Кулоновский взрыв ***71***
3.2.13. Взаимное заряжение малых частиц ***71***
3.2.14. Прилипание электронов к кластерам ***72***
3.2.15. Магнитные свойства ***72***
3.2.16. Оптические свойства ***75***
3.2.17. Механические свойства ***76***
3.2.18. Стабильность и воспроизводимость свойств ***78***
3.2.19. Химические свойства ***79***
3.2.20. Кинетические особенности химических процессов на поверхности наночастиц ***81***
Литература **82**
Глава 4. ПРИНЦИПЫ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НАНООБЪЕКТОВ **86**
4.1. Метрический принцип **86**
4.1.1. Эйлерова характеристика клеточного комплекса ***87***
4.1.2. Кривизна поверхности ***88***
4.1.3. Следствия формулы Эйлера для выпуклых многогранников ***90***
4.1.4. Фрактальные наноструктуры ***93***
4.2. Принцип допустимости некристаллографических осей симметрии **96**
4.3. Неевклидовые наноструктуры и живая материя **99**
2.4. Модулярный принцип строения наноструктур **102**
4.5. Принцип структурной иерархии **111**
4.6. Принцип структурной неоднородностисложноорганизованных наночастиц **114**
Литература **118**
Глава 5. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О САМООРГАНИЗАЦИИ В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ **121**
5.1. Химическое взаимодействие **121**
5.2. Общие представления о самоорганизации **126**
5.2.1. Самоорганизация атомов в процессе кристаллизации ***130***

5.2.2. Самоорганизация органических мономеров в полимеры *135*
5.2.3. Самоорганизация молекул ПАВ в растворах *138*
5.2.4. Самоорганизация микро- и наночастиц в феррожидкостях *142*
5.2.5. Биохимическая самосборка вируса табачной мозаики *143*
5.2.6. Самоорганизация наночастиц в молоке *144*
5.3. Синергетический принцип **145**
5.5. Принцип комплементарности **146**
5.6. Принцип селективности **148**
5.7. Принцип атомно-молекулярного распознавания **149**
5.8. Принцип накопления информации **151**
Литература **156**
Глава 6. КЛАСТЕРЫ И КЛАСТЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ **160**
6.1. Кластеры **160**
6.2. Классификация кластеров **162**
6.3. Кластеры металлов **165**
6.3.1. Кластеры щелочных металлов *167*
6.3.2. Кластеры переходных металлов *168*
6.3.3. Остовная изомерия малых металлических кластеров *170*
6.4. Оболочечная модель электронной структуры кластеров **172**
6.5. Модель желе **173**
6.6. Химическая связь в кластерных комплексах переходных элементов и их свойства **177**
6.6.1. Химическая связь в кластерных комплексах переходных элементов в приближении метода молекулярных орбиталей *177*
6.6.2. Электронно-возбужденные состояния кластеров *178*
6.6.3. Реакционная способность кластеров *178*
6.6.4. Взаимодействие кластеров с малыми молекулами *180*
6.6.5. Прохождение тока через малые частицы и химические процессы на них *181*
6.7. Кластерные материалы **182**
6.7.1. Соединения с линейными металлоцепочками *183*
6.7.2. Соединения с зигзагообразными металлоцепочками *184*
6.7.3. Кластерные халькогениды и халькогалогениды с металлоцепочками *185*
6.8. Применение кластеров и кластерных материалов **189**
Литература **191**
Глава 7. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНООБЪЕКТОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ **193**
7.1. Две стратегии развития нанотехнологий **193**
7.2. Атомная сборка наноструктур **197**
7.3. Диспергирование макроскопических материалов **201**
7.3.1. Механический размол *201*
7.3.2. Механическое воздействие на грубодисперсные среды *205*
7.3.3. Распыление расплавов *205*
7.3.4. Электрический взрыв проводника *206*
7.3.5. Электроэрозия металлов *207*
7.3.6. Электроконденсационный метод *208*
7.3.7. Эрозия в управляемом термоядерном синтезе *208*
7.4. Методы испарения – конденсации вещества **208**
7.4.1. Получение кластерных пучков *209*
7.4.2. Испарение металлов в вакууме *209*
7.4.3. Электродуговое испарение *210*
7.4.4. Ионное распыление *211*
7.4.5. Лазерное испарение *211*
7.4.6. Плазменный метод получения кластеров *213*
7.3.7. Магнетронное испарение *214*
7.4.8. Левитационно-струйный метод *215*
7.5. Фазовые превращения и получение нанокомпозитов **215**
7.5.1. Кристаллизация жидкостей и аморфных тел *215*
7.5.2. Циклическая термообработка *217*
7.5.3. Интенсивная пластическая деформация *217*
7.5.4. Упорядочение структуры нестехиометрических соединений *219*
7.5.5. Ионная имплантация *220*
7.5.6. Радиационное облучение *221*
7.5.7. Компактирование наночастиц *222*
Литература **224**

Глава 8. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ И КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ **227**
8.1. Синтез кластеров и наночастиц **229**
8.1.1. Химическое осаждение из растворов ***230***
8.1.2. Химическое восстановление из растворов ***233***
8.1.4. Химико-металлургический синтез ***236***
8.1.5. Мицеллярный и микроэмульсионный синтез ***237***
8.1.6. Стабилизация наночастиц полимерами и блоксополимерами ***238***
8.1.7. Синтез и стабилизация наночастиц в дендримерах ***239***
8.1.8. Стабилизация наночастиц мезогенами ***241***
8.1.9. Самоорганизация кластеров в сверхтонких слоях нематических жидких кристаллов ***244***
8.1.10. Получение наночастиц на носителях ***244***
8.1.11. Золь–гель технологии синтеза наночастиц ***245***
8.2. Химический синтез нанокомпозиционных материалов **250**
8.2.1. Механохимический синтез ***250***
8.2.2. Пиролиз химических соединений ***252***
8.2.3. Газофазный синтез ***255***
8.2.4. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ***256***
8.2.5. Детонационный синтез ***260***
8.2.6. Лазерный химический синтез ***261***
8.2.7. Метод лазерной абляции ***262***
8.2.8. Фотохимический синтез наночастиц и нанокомпозитов ***263***
8.2.9. Электрохимический синтез наноматериалов ***264***
8.2.10. Сонохимический синтез ***267***
8.2.11. Радиохимический синтез ***269***
8.2.12. Ионный обмен ***269***
8.2.13. Реакции интеркаляции ***270***
8.2.14. Синтез кластеров в нанопористых материалах ***271***
8.2.15. Синтез в сверхкритических средах ***276***
8.2.16. Получение наночастиц при крейзинге полимеров ***279***
8.2.17. Гидротермальный синтез ***280***
8.2.18. Криохимический синтез ***281***
8.2.19. Введение кластеров металлов в оптические стекла ***282***
8.3. Биохимический синтез наноматериалов **283**
8.5.2. Внутриклеточный биосинтез наночастиц серебра ***287***
8.5.3. Наноконструирование на основе нуклеиновых кислот ***288***
8.5.4. Биохимическая сборка наночастиц оксидов железа на матрицах ДНК ***292***
Литература **293**
Глава 9. НАНОХИМИЯ УГЛЕРОДА **299**
9.1. Аллотропные формы углерода **299**
9.2. Наноалмазы **307**
9.2.1. Синтез наноалмазов ***308***
9.3. Графен **312**
9.3.1. Строение графена ***313***
9.3.1.1. Дефекты структуры в графене *315*
9.3.1.2. Графеновые ленты и пластины *317*
9.3.1.3. Аллотропные разновидности графена *319*
9.3.1.4. Гибридные структуры на основе графена *320*
9.3.1.5. Двухслойный графен *320*
9.3.2. Методы получения графена ***321***
9.3.2.1. Методы идентификации графеновых пленок *321*
9.3.2.2. Микромеханическое расслоение графита *322*
9.3.2.3. Химическое расслоение графита *322*
9.3.2.4. Получение графена восстановлением оксида графита *324*
9.3.2.5. Синтез графена методом химического осаждения паров (CVD) *325*
9.3.2.6. Синтез графена термическим разложением паров бензола *325*
9.3.2.7. Эпитаксиальное выращивание графена на подложках *326*
9.3.2.8. Получение графена в электрической дуге *326*
9.3.2.9. Разрезание графена *327*
9.3.2.10. Получение графена разворачиванием углеродных нанотрубок *327*
9.3.3. Физические свойства графена ***328***
9.3.3.1. Электронные свойства графена *328*
9.3.3.2. Теплопроводность графена *330*

9.3.4. Химические свойства ***331***
9.3.5. Химические производные графена ***332***
9.3.6. Неуглеродные однослойные материалы ***335***
9.3.6. Перспективы использования графена ***336***
9.4. Фуллерены **337**
9.4.1. Краткая история открытия ***337***
9.4.1. Состав и строение фуллеренов ***338***
9.4.2. Закономерности строения молекул стабильных фуллеренов ***341***
9.4.3. Физические свойства молекул фуллеренов ***343***
9.4.4. Химические свойства ***345***
9.4.4.1. Внедрение частиц во внутреннюю полость фуллеренов *346*
9.4.4.2. Реакции замещения атомов углерода в фуллеренах *348*
9.4.4.3. Окислительно-восстановительные свойства *349*
9.4.4.4. Реакции присоединения *350*
9.4.4.5. Реакции полимеризации фуллеренов *356*
9.4.5. Методы получения фуллеренов ***358***
9.4.5.1 Особенности формирование фуллеренов *358*
9.4.5.2. Вероятные механизмы образования фуллеренов *359*
9.4.5.3. Получение фуллеренов возгонкой графита *363*
9.4.5.4. Пиролитический синтез фуллеренов *365*
9.4.5.5. Очистка и разделение фуллеренов *367*
9.4.6. Кристаллический C_{60}-фуллерит ***368***
9.4.7. Фуллериды ***371***
9.4.8. Фуллереноподобные вещества ***373***
9.4.9. Природные фуллерены ***375***
9.4.10. Возможные области применения фуллеренов и материалов на их основе ***376***
9.5. Углеродные нанотрубки и нановолокна **379**
9.5.1. История открытия и этапы развития ***379***
9.5.2. Строение углеродных нанотрубок ***380***
9.5.3. Морфологические формы УНТ ***391***
9.5.4. Физические свойства углеродных нанотрубок ***396***
9.5.4.1. Механические свойства *396*
9.5.4.2. Электрические свойства *400*
9.5.4.3. Эмиссионные свойства *404*
9.5.4.4. Магнитные свойства *404*
9.5.4.5. Термические свойства *405*
9.5.4.6. Другие свойства *405*
9.5.5. Химические свойства углеродных нанотрубок ***406***
9.5.5.1. Окисление «шапочек» *406*
9.5.5.2. Реакции присоединения *407*
9.5.5.3. Реакции замещения *408*
9.5.5.4. Нанотрубки –минимальные пробирки, нанореакторы *409*
9.5.5.5. Инкапсулирование нанотрубок *410*
9.5.6. Неуглеродные нанотрубки ***412***
9.5.7. Методы синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон ***416***
9.5.7.1. Электродуговой синтез *416*
9.5.7.2. Лазерный синтез *419*
9.5.7.3. Другие методы испарения графита *419*
9.5.7.4. Пиролиз углеводородов *420*
9.5.7.5. Очистка и раскрытие нанотрубок *423*
9.5.8. Применение УНТ ***425***
Литература **427**
Глава 10. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ **435**
10.1. Основные понятия и закономерности в супрамолекулярной химии **435**
10.2. Дизайн супрамолекулярных структур **437**
10.2.1. Молекулярный дизайн ***438***
10.2.2. Компьютерный дизайн ***439***
10.3. Синтез супрамолекулярных структур **439**
10.3.1. Синтез дендримеров ***439***
10.3.2. Ферроцен ***441***
10.3.3. Каликс[n]арены ***441***
10.3.4. Краун–эфиры ***442***
10.3.5. Молекулы «контейнеры» ***443***

10.3.6. Спиралевидные структуры – геликаты ... *445*
10.3.7. Катенаны ... *446*
10.3.8. Ротаксаны ... *447*
10.3.9. Молекулярные узлы ... *448*
10.3.10. Межмолекулярная самосборка порфиринов ... *449*
10.3.11. Сборка из блоков неорганических структур ... *451*
10.3.12. Супрамолекулярные структуры фуллеренов ... *453*
10.3.13. Клатраты, газовые гидраты ... *454*
10.3.15. Жидкие кристаллы ... *456*
10.4. Дизайн супрамолекулярных устройств ... **459**
10.4.1. Семиохимия ... *459*
10.4.2. Молекулярные провода ... *460*
10.4.3. Выпрямители ... *460*
10.4.4. Молекулярные машины ... *461*
10.4.5. Нанокомпьютеры ... *463*
Литература ... **464**
Глава 11. ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ... **467**
11.1. Эпитаксиальные наноструктуры ... **468**
11.2. Применение кластерных пучков для нанесения пленок ... **473**
11.3. Химическая сборка поверхностных наноструктур ... **475**
11.3.1. Метод молекулярного наслаивания ... *475*
11.3.2. Реакции ионного наслаивания ... *478*
11.4. Получение пленок из растворов золь-гель методом ... **479**
11.5. Метод испарения растворителя ... **479**
11.6. Метод центрифугирования ... **480**
11.7. Метод движущегося мениска ... **481**
11.8. Метод мелкодисперсного распыления ... **481**
11.9. Гидротермальный метод ... **481**
11.10. Нанесение пленок методом Ленгмюра–Блоджетт ... **481**
11.11. Литографические методы ... **485**
11.12. Текстурированные супергидрофобные поверхности ... **489**
Литература ... **492**
Глава 12. НОВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ... **495**
12.1. Фотонные нанокристаллы ... **495**
12.1.1. Получение фотонных кристаллов методами самосборки ... *499*
12.1.2. Биологический способ приготовления фотонных материалов ... *500*
12.2. Наноплазмоника и наноматериалы ... **500**
12.3. Наноспинтроника и наноматериалы ... **503**
12.4. Высокотемпературные сверхпроводники ... **506**
12.5. Метаматериалы ... **511**
Литература ... **513**
ПРИЛОЖЕНИЕ ... **515**

Учебное издание

Таланов Валерий Михайлович
Ерейская Галина Павловна

ОСНОВЫ НАНОХИМИИ
И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Редактор *Н.А. Юшко*
Компьютерная верстка *О.В. Сиукова*
Дизайн обложки *Ю.В. Зайцева*

Подписано в печать 25.03.2014.
Формат 60×84 $^{1}/_{8}$. Бумага офсетная. Ризография.
Усл. печ. л. 60,91. Уч.-изд. л. 60,0. Тираж 300 экз. Заказ № 46-236.

Редакционно-издательский отдел ЮРГПУ (НПИ)
Южно-Российский государственный политехнический университет
(НПИ) имени М.И. Платова
346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

Отпечатано в ИД «Политехник»
г. Новочеркасск, ул. Первомайская, 166