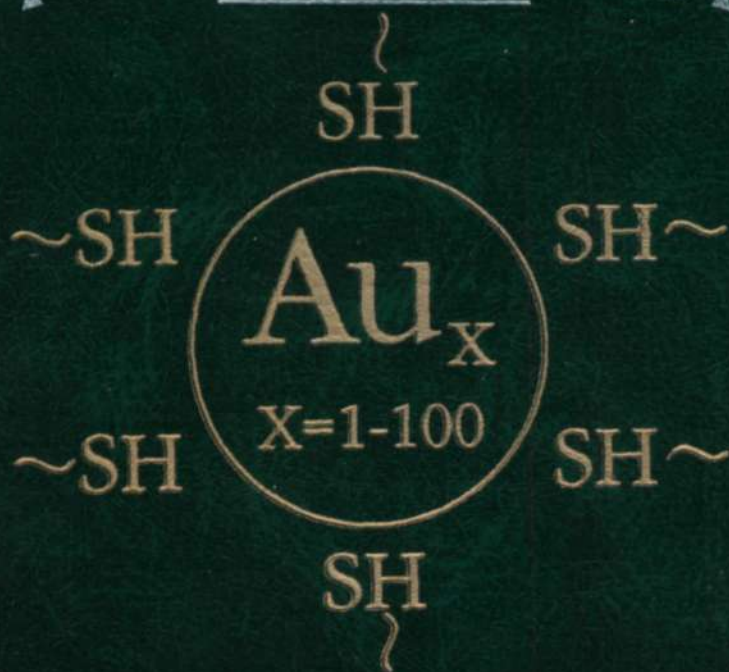


24.5 00  
с32  
1918378

Г.Б. Сергеев

# НАНОХИМИЯ



Издательство  
Московского  
университета

УДК 541  
ББК 24  
С32

Оглавление

Издание осуществлено при поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований  
по проекту № 03-03-46021

1918378

РФФИ

СТАВРОПОЛЬСКАЯ  
государственная краевая  
универсальная научная  
библиотека  
им. М. Ю. Лермонтова

Сергеев Г.Б.

С32

Нанохимия. — М.: Изд-во МГУ, 2003. — 288 с.  
ISBN 5-211-04852-0

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

Монография представляет интерес для тех, кто хочет ознакомиться с новым направлением, в котором тесно переплетаются представления химии, физики, материаловедения, а в последнее время биологии и медицины. Книга будет полезна научным работникам и преподавателям, развивающим конкретные области нанонауки, студентам и аспирантам, которые захотят посвятить себя новой и перспективной науке XXI в.

ISBN 5-211-04852-0

УДК 541  
ББК 24

© Издательство Московского  
университета, 2003

К читателю .....	5
От автора .....	7
Введение .....	9
<b>Глава 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОБЛЕМЫ И НЕКОТОРЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ .....</b>	<b>12</b>
<b>Глава 2. ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ .....</b>	<b>21</b>
2.1. Химическое восстановление .....	23
2.2. Реакции в мицеллах, эмульсиях и дендримерах .....	27
2.3. Фото- и радиационно-химическое восстановление .....	30
2.4. Криохимический синтез .....	35
2.5. Физические методы .....	47
2.6. Частицы разной формы и пленки .....	49
<b>Глава 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....</b>	<b>54</b>
3.1. Электронная микроскопия .....	55
3.1.1. Просвечивающая электронная микроскопия .....	55
3.1.2. Сканирующая электронная микроскопия .....	56
3.2. Зондовая микроскопия .....	57
3.3. Дифракционные методы .....	61
3.3.1. Рентгенография .....	61
3.3.2. Дифракция нейтронов .....	62
3.4. Другие методы .....	62
3.4.1. Расширенная адсорбция рентгеновских лучей .....	62
3.4.2. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия .....	63
3.4.3. Масс-спектрометрия .....	63
3.4.4. Фотоэлектронная спектроскопия .....	63
3.5. Сравнение спектральных методов анализа элементов .....	64
<b>Глава 4. КРИОХИМИЯ АТОМОВ И НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ...</b>	<b>67</b>
4.1. Реакции частиц магния .....	67
4.1.1. Реакции Гриньяра .....	68
4.1.2. Активация малых молекул .....	70
4.1.3. Взрывные реакции .....	74
4.2. Серебро и другие металлы .....	78
4.2.1. Стабилизация полимерами .....	80
4.2.2. Стабилизация мезогенами .....	90
4.3. Реакции редкоземельных элементов .....	96
4.4. Активность, селективность и размерные эффекты .....	105
4.4.1. Реакции при сверхнизких температурах .....	105
4.4.2. Реакции частиц серебра разного размера и формы .....	116

4.5. Теоретические методы исследования .....	121
4.5.1. Общие замечания .....	121
4.5.2. Моделирование структуры смешанных частиц металлов .....	123
4.5.3. Моделирование свойств соединений внедрения .....	128
4.5.4. Моделирование структурных элементов металлоорганических соконденсатов .....	130
<b>Глава 5. ХИМИЧЕСКИЕ НАНОРЕАКТОРЫ</b> .....	136
5.1. Общие замечания .....	136
5.2. Щелочные и щелочно-земельные элементы .....	141
5.3. Переходные металлы III–VII групп периодической системы .....	152
5.4. Элементы VIII группы периодической системы .....	164
5.5. Подгруппы меди и цинка .....	176
5.6. Подгруппа бора и мышьяка .....	181
5.7. Ансамбли с участием наночастиц .....	186
<b>Глава 6. ГРУППА УГЛЕРОДА</b> .....	192
6.1. Маленькие частицы углерода и кремния .....	192
6.2. Фуллерены .....	194
6.3. Углеродные нанотрубки .....	195
6.3.1. Заполнение внутренних полостей .....	196
6.3.2. Прививка функциональных групп. Трубки как матрицы .....	197
6.3.3. Внедрение атомов и молекул в многослойные трубки .....	199
<b>Глава 7. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОХИМИИ</b> .....	201
7.1. Модели реакций атомов металлов в матрицах .....	202
7.2. Температура плавления .....	204
7.3. Оптические спектры .....	207
7.4. Кинетические особенности химических процессов на поверхности наночастиц .....	215
7.5. О некоторых термодинамических особенностях наночастиц .....	217
<b>Глава 8. НАНОЧАСТИЦЫ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ</b> .....	220
8.1. Катализ на наночастицах .....	220
8.2. Реакции оксидов .....	231
8.3. Полупроводники и сенсоры .....	236
8.4. Фотохимия и нанофотоника .....	243
8.5. Применение углеродных нанотрубок .....	246
8.6. Наночастицы в биологии и медицине .....	251
<b>Заключение</b> .....	254
<b>Литература</b> .....	261
<b>Предметный указатель</b> .....	285

На стыке веков, когда казалось, что в химии уже все открыто, все понято и остается только использовать на благо общества приобретенные знания, возникла и стала быстро набирать силу новая междисциплинарная область — нанонаука, одному из направлений которой — нанохимии — и посвящена предлагаемая читателю книга.

Химики всегда знали и хорошо понимали значение атомов и молекул как основных «кирпичиков» огромного химического фундамента. В то же время развитие новых тонких «штучных» методов исследования, таких, как электронная микроскопия высокого разрешения, зондовая сканирующая микроскопия, высокоселективная масс-спектрометрия, в сочетании со специальными методами приготовления образцов позволило получать информацию о частицах, например, металлов, содержащих небольшое, менее сотни, количество атомов. Подобные частицы с размером около 1 нм ( $10^{-9}$  м) обнаружили необычные, трудно предсказуемые химические свойства. Оказалось, что такие наночастицы, или кластеры, обладают высокой активностью и с ними в широком интервале температур возможно осуществление реакций, которые не идут с частицами макроскопического размера. Изучением химических свойств таких частиц и занимается нанохимия.

Одна из основных проблем нанохимии связана с установлением зависимости химических свойств от размера частицы или количества атомов, участвующих в реакции. Наиболее успешно она может решаться в газовой фазе и при низких температурах в инертных матрицах.

Предлагаемая читателю книга написана Г.Б. Сергеевым, профессором химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Г.Б. Сергеев внес огромный вклад в становление и развитие в нашей стране такого оригинального направления, как криохимия. Его работы по теоретическим и практическим аспектам криохимии отмечены Ломоносовской премией.

В последние годы он вместе со своими учениками успешно развивает новое направление по криохимии атомов и наночастиц

металлов. Результаты этих исследований наряду с большим объемом литературных данных последних лет нашли отражение в монографии. Практически это первая книга в мировой быстро развивающейся области науки, и знакомство с ней позволит читателю получить представление о новом и интересном направлении, которое называется "нанохимия".

Академик В.А. Кабанов

Любимой Римме — жене и другу.  
Она была рядом всю жизнь.

От автора

Эта книга посвящена замечательному человеку — Римме Владимировне Головне. Доктор химических наук, профессор, Р.В. Головня была ведущим ученым в области газовой хроматографии и флейвохимии, много и плодотворно работала в органической, аналитической и физической химии.

В студенческие годы нам посчастливилось слушать лекции академиков А.Н. Несмеянова, П.А. Ребиндера, В.И. Спицына, которые преподавали на химическом факультете МГУ. Моим научным руководителем в аспирантуре был академик Н.Н. Семенов, первым среди русских химиков получивший Нобелевскую премию. Именно он предложил мне после защиты кандидатской диссертации изучать никому ранее не известные самопроизвольные реакции при низких температурах. Были открыты и исследованы быстрые, практически взрывные реакции галогенирования, гидрогалогенирования и нитрования олефинов вблизи температуры кипения жидкого азота (77 К); обнаружены цепные реакции с участием замороженных радикалов, в которых сочетаются черты цепного и теплового взрывов; доказано участие молекулярных комплексов в конкурентных криохимических реакциях, осуществляемых по молекулярному, ионному и радикальному механизмам; установлено самопроизвольное образование свободных радикалов в низкотемпературных реакциях галогенов с олефинами. В наши дни криохимия — это самостоятельное и непрерывно развивающееся направление.

В начале 80-х гг. мы начали работы по изучению реакций в совместных низкотемпературных соконденсатах паров магния и органических соединений. Именно эти исследования положили начало последующему многолетнему циклу работ лаборатории химии низких температур по получению, стабилизации и реакциям атомов и наночастиц различных металлов. В настоящее время это направление нанохимии развивается мною вместе с учениками и коллегами на химическом факультете МГУ. Ряд

наших исследований по нанохимии металлов был выполнен впервые, и поэтому в монографии динамике их развития уделено большое внимание. По определению, монография должна с наибольшей полнотой исследовать выбранную тему. В нанохимии это сделать сложно, ибо ее развитие происходит экспоненциально. И именно в таких случаях написание монографий особенно важно, так как это позволяет изложить формирующиеся идеи и по новому взглянуть на уже известное.

Выражаю благодарность Ф.З. Бадаеву, А.Ф. Бацилину, Т.Н. Бороной, В.Е. Боченкову, А.В. Власову, Е.В. Вовк, М.В. Гришечкиной, И.А. Громченко, В.В. Загорскому, О.В. Загорской, М.Ю. Ефремову, М.В. Кириюхину, В.С. Комарову, А.М. Косолапову, И.А. Леенсону, Ю.Н. Морозову, С.П. Михалеву, М.А. Петрухиной, Б.М. Сергееву, В.Н. Соловьеву, И.Г. Тархановой, В.А. Тимошенко, Т.И. Шабатиной за участие в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов. За многолетнее и плодотворное сотрудничество благодарю профессора А.В. Немухина, написавшего раздел «Теоретические методы исследования» и сделавшего ряд замечаний при знакомстве с рукописью. Выражаю также признательность В.Е. Боченкову и В.Н. Соловьеву за большую помощь при оформлении рисунков и литературы, ускорившую подготовку рукописи. Я сердечно благодарен моему внуку Дмитрию Чистякову, который подготовил компьютерный вариант текста рукописи.

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

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

Предлагаемая читателю монография является одной из первых попыток рассмотреть и систематизировать работы в области нанохимии. Термин «нанохимия» в реферируемой литературе появился в конце 90-х гг. XX в. Развитие направления идет быстро, проблема дополнительно осложняется еще и далеко не установившимися понятиями и определениями. Представленный в монографии экспериментальный и теоретический материал показывает, что в настоящее время нанохимия — это новое, развивающееся направление науки. Как и всякое направление, нанохимия имеет свой предмет, объекты и методы исследования, анализ которых составляет основное содержание предлагаемой читателю книги.

Современные тенденции изучения наноразмерных частиц в физике, химии и биологии позволяют утверждать, что и наука и технологии XXI в. будут иметь наноразмерный, ангстремный характер ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ). Интерес химиков к наночастицам связан с рядом причин. Главная состоит в том, что исследования наночастиц различных элементов периодической системы открывают новые направления в химии, которые не описываются на основе уже развитых закономерностей. При этом наибольший

интерес представляют частицы размером меньше 1 нм. Это связано с тем, что подобные образования, например, металлов содержат около 10 атомов, которые формируют поверхностную частицу, не имеющую объема и обладающую высокой химической активностью. В то же время известно, что химические свойства и активность частицы можно изменить добавлением одного атома или молекулы. Выявление особенностей влияния размера или количества атомов в частице на физико-химические свойства и реакционную способность представляет одну из наиболее фундаментальных проблем современной химии.

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

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

В нанохимии в настоящее время идет накопление экспериментального материала и развивается его теоретическая интерпретация. Необычные химические свойства частиц, состоящих из небольшого числа или нескольких десятков атомов, требуют серьезной модификации представлений, развитых для систем, включающих тысячи и миллионы атомов. Исследования в области нанохимии открывают возможности формирования новых парадигм синтеза веществ с необычными, ранее неизвестными свойствами.

Основное внимание в монографии уделено специфике получения и химическим превращениям атомов, кластеров и наночастиц металлов различных групп периодической системы. В от-

дельную главу выделены наночастицы на основе углерода. Формирование металлического ядра, кластеров и наночастиц металлов, как правило, начинается с атомов. Для правильного понимания подобных процессов необходимо иметь информацию о химических свойствах атомов, поэтому некоторые реакции с их участием также нашли отражение в книге. Методы получения, стабилизации и исследования наночастиц рассмотрены относительно кратко. Проанализированы многокомпонентные системы, гибридные и пленочные материалы с разными химическими свойствами. Больше внимание уделено размерным эффектам в химии, связанным с *качественными* изменениями физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от *количества* атомов или молекул в частице, происходящими в интервале меньше 10 нм. Кратко охарактеризованы полуэмпирические и неэмпирические квантово-химические подходы к теоретическому описанию свойств наночастиц. Отдельная глава посвящена работам по криохимии атомов и наночастиц металлов. Эта область нанохимии развивается автором, его учениками и коллегами в содружестве с рядом отечественных и зарубежных ученых. В специальную главу выделены разделы, дающие представление об использовании наночастиц в науке и технике и созданных на их основе материалах. Обсуждены проблемы и перспективы развития нанохимии и нанотехнологии, применение наночастиц в биологии и медицине.

Монография может рассматриваться, с одной стороны, как введение в новую область химии, с другой — как своеобразный путеводитель по обширной литературе, посвященной химии наночастиц. Рассматриваются в основном работы, опубликованные в последние 3–4 года. Наряду с оригинальной литературой использованы и материалы лекций, читавшихся автором на химическом факультете и факультете наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Это обстоятельство вносит в отдельные разделы книги элементы учебного пособия.

В первую очередь, книга представляет интерес для тех, кто хочет ознакомиться с новым направлением науки, в котором тесно переплелись представления физики, химии, материаловедения. Она будет полезна научным работникам и преподавателям, развивающим различные конкретные аспекты нанонауки, а также студентам и аспирантам, которые захотят посвятить себя этой новой и перспективной области.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОБЛЕМЫ И НЕКОТОРЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящее время мы являемся свидетелями формирования и развития новой междисциплинарной области знаний — нанонауки. При этом ее нельзя связывать только с уменьшением размеров исследуемых объектов. Фактически в нанонауке тесно переплетаются представления химии, физики и биологии, направленные на создание новых фундаментальных знаний. На многих объектах в физике, химии и биологии показано, что переход от макроразмеров к размерам 1–10 нм приводит к появлению качественных изменений в физико-химических свойствах отдельных соединений и получаемых на их основе систем.

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

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

ся на изменение свойств получаемых структур в результате регулирования размера и формы исходных наночастиц.

Некоторые результаты, достигнутые за последние годы в указанных выше направлениях, отражены в обзорах и монографиях [5–13]. Проблеме нанохимии посвящен специальный выпуск «Вестника Московского университета» [14]. Зависимость физико-химических свойств от размера частицы рассматривалась на примере оптических спектров [15], магнитных свойств [16, 17], термодинамики [18], электрохимии [19], электропроводности и транспорта электронов [20, 21]. Различные формы уравнений, описывающих зависимость физических свойств от размера частицы на основе модели капли, приведены в работе [22].

В нанохимии, находящейся в стадии быстрого развития, возникают вопросы, связанные с понятиями и терминами. В литературе еще не сформулированы точные различия между терминами «кластер», «наночастица» и «квантовая точка». Термин «кластер» чаще используется для частиц, включающих небольшое число атомов, термин «наночастица» — для более крупных агрегатов атомов, обычно при описании свойств металлов и углерода. «Квантовой точкой», как правило, называют частицы полупроводников и островков, где квантовые ограничения носителей зарядов, или экситонов, влияют на их свойства. Мы не будем специально акцентировать внимание на определениях, а термины «кластер» и «наночастица» в монографии используем как равноправные.

В табл. 1 приведена классификация наночастиц в представлении разных авторов. Она связана с диаметром частицы в нанометрах и с числом атомов в частице. Классификация также учитывает отношение поверхностных атомов к объемным. Определение, предложенное в работе [23], близко к рассматриваемому в монографии [24]. Важно отметить, что выделяемая в работе [12] область химии фактически относится к частицам размером менее 1 нм.

Наночастицы и кластеры металлов — важное состояние конденсированной фазы. Подобные системы имеют много особенностей и не наблюдавшихся ранее химических и физических свойств. Наночастицы можно рассматривать как промежуточные образования между отдельными атомами, с одной стороны, и твердым телом — с другой. У подобных частиц существует зависимость от размера и широко изменяемый набор свойств. Таким образом, наночастицы можно определить как объекты размером от 1 до 10 нм, состоящие из атомов одного или нескольких элементов. Предполагается, что это плотно упакованные частицы с произвольной внешней формой и структурной организацией. Изучение различных свойств обособленных наночастиц составляет одно из направлений нанонауки. Другое направление связано с изучением расположения атомов внутри структуры, формируемой

из наночастиц. При этом относительная стабильность отдельных частей наноструктуры может зависеть от изменения кинетических и термодинамических факторов. Для наносистем, таким образом, характерно наличие различных флуктуаций.

Таблица 1

Классификация частиц по размерам в представлении разных авторов

У. Крейбиг [23]						
Область I Молекулярные кластеры		Область II Кластеры твердого тела		Область III Микрокристаллы		Область IV Частицы компактного вещества
$N \leq 10$		$10^2 \leq N \leq 10^3$		$10^3 \leq N \leq 10^4$		$N > 10^5$
Поверхность и объемы неразличимы		Соотношение поверхность/объем = 1		Соотношение поверхность/объем < 1		Соотношение поверхность/объем $\ll 1$
К. Клабунде [12]						
Химия		Наночастицы			Физика твердого тела	
Атом	$N = 10$	$N = 10^2$	$N = 10^3$	$N = 10^4$	$N = 10^6$	Компактное вещество
Размер, нм	1	2	3 5	7 10	10	100
Н. Такео [25]						
Сверхмалые кластеры			Малые кластеры		Большие кластеры	
$2 < N \leq 20$			-		$20 < N \leq 500$	
$2R \leq 1,1$ нм			$1,1$ нм $\leq 2R \leq 3,3$ нм		$3,3$ нм $\leq 2R \leq 100$	
Поверхностный и внутренний объемы неразделимы			$0,9 \geq N_s/N_v \geq 0,5$		$0,5 \geq N_s/N_v$	
Г.Б. Сергеев, В.Е. Боченков*						
Химия атомов	Нанохимия					Химия твердого тела
	Число атомов в частице					
Единичные атомы	10	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^6$	Компактное вещество
Диаметр, нм	1	2	3 5	7 10	10	> 100

\* Сергеев Г.Б., Боченков В.Е. // Физикохимия ультрадисперсных (нано)систем: Сб. науч. тр. VI Всерос. конф. М., 2003. С. 24–29.

В природе и в технологии нанообъекты, как правило, это многочастичные системы, и здесь также приходится сталкиваться с обилием терминов: «нанокристалл», «нанофаза», «наносистема», «наноструктура», «наноконпозиты» и т.д. Основу всех названных объектов составляют индивидуальные, изолированные наночастицы. Например, наноструктуру можно определить как совокупность наночастиц определенного размера с наличием функциональных связей. Подобные системы, обладающие огра-

ниченном объемом, в процессе их взаимодействия с другими химическими веществами можно рассматривать как своего рода нанореакторы. Наноконпозиты — это объекты, где наночастицы упакованы вместе в макроскопический образец, в котором межчастичные взаимодействия становятся сильными и маскируют свойства изолированных частиц. Для каждого вида взаимодействий важно знать, как изменяются свойства материала в связи с его размерами. Необходимо также отметить, что с уменьшением размера частицы понятие фазы выражено менее четко: границы между гомогенной и гетерогенной фазами, между аморфным и кристаллическим состоянием вещества провести трудно. В настоящее время обычные представления химии, включающие понятия состав–свойства, структура–функция, дополняются понятиями размера и самоорганизации, которые и ведут к обнаружению новых фактов и закономерностей. Тем не менее все успехи в развитии нанохимии пока не позволяют ответить в общем виде на вопрос о связи размера частиц, например, металла с его свойствами.

Наночастицы металлов размером менее 10 нм являются системами, обладающими избыточной энергией и высокой химической активностью. Частицы размером порядка 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации, ведущие к образованию наночастиц металлов, и в реакции с другими химическими соединениями, в результате которых получают вещества с новыми свойствами. Запасенная энергия таких объектов определяется в первую очередь нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов. Это может приводить к возникновению необычных поверхностных явлений и реакций.

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

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

Установление связи между размером частицы и ее реакционной способностью — одна из наиболее важных проблем нанохимии. Для наночастиц металлов принято различать два типа размерных эффектов [26]. Один — это собственный, или внутренний,



связанный со специфическими изменениями в поверхностных, объемных и химических свойствах частицы. Другой — внешний, являющийся размерно-зависимым ответом на внешнее действие сил, не связанных с внутренним эффектом.

Специфические размерные эффекты наиболее сильно проявляются в малых частицах и особенно характерны для нанохимии, где преобладают нерегулярные зависимости свойств от размера. Зависимость активности от размера частиц, участвующих в реакции, может быть связана с изменением свойств частицы при ее взаимодействии с адсорбируемым реагентом [27], корреляцией между геометрической структурой и структурой электронной оболочки [28], симметрией граничных орбиталей металлической частицы относительно орбиталей адсорбируемой молекулы [29].

Нанохимия, как уже отмечалось ранее, исследует получение и химические свойства частиц и объектов, в которых размер хотя бы в одном направлении менее 10 нм. При этом наиболее интересные превращения связаны с областью приблизительно 1 нм. Выявление закономерностей, управляющих активностью частиц размером 1 нм и меньше, является одной из основных проблем современной нанохимии, хотя число частиц — более фундаментальная величина, чем их размер.

Зависимость химической активности от размера реагирующих частиц объясняется тем, что свойства индивидуальных атомов элементов и формируемых из атомов кластеров и наночастиц отличаются от свойств аналогичных макрочастиц. В первом приближении для понимания и анализа химических размерно-зависимых свойств можно сравнивать реакционную способность компактных веществ, наночастиц и атомно-молекулярных кластеров [30]. Границы между размерами подобных образований изменяются для каждого элемента и должны изучаться специально.

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

Внутренний размерный эффект в химии может возникнуть при изменении структуры частицы и увеличении локализации электронов под влиянием поверхности. Свойства поверхности влияют на стабилизацию частиц и их реакционную способность. Для

небольшого числа атомов реагентов, адсорбированных на поверхности, химическая реакция не может рассматриваться в бесконечном объеме из-за сопоставимости размеров поверхности наночастиц и реагентов.

Кинетика реакций в маломасштабных системах с ограниченной геометрией отличается от классической, которая не учитывает флуктуаций концентрации реагирующих частиц. Образованиям с небольшим числом взаимодействующих молекул свойственны относительно большие колебания 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. Описание кинетики в подобных системах основано на использовании стохастического подхода [31], который учитывает статистические флуктуации в числе реагирующих частиц. Для описания кинетики процессов на поверхности наночастиц также используется метод Монте-Карло [32].

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

Эксперименты и теоретические исследования термодинамики малых частиц позволяют утверждать, что размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Размер частицы можно рассматривать как эквивалент температуры. Это означает, что для наномасштабных частиц возможны реакции, в которые не вступают вещества, находящиеся в компактном состоянии. Установлено также, что изменение размера нанокристалла металла управляет переходом металл-неметалл [33]. Это явление имеет место при размере частиц диаметром не более 1–2 нм и тоже может отражаться на реакционной способности системы. На активность частиц влияют и межатомные расстояния. Теоретические оценки на примере частиц золота показывают, что среднее межатомное расстояние увеличивается с нуклеарностью частицы [34].

Как правило, высокая активность наночастиц металлов приводит к тому, что их существование в свободном виде, без

взаимодействия с окружающей средой, возможно только в вакууме. На примере частиц серебра разного размера, однако, была установлена идентичность их оптических свойств в вакууме и после конденсации в среде аргона при низких температурах [35]. Частицы серебра мягко осаждались в твердом аргоне. Спектры кластеров, содержавших от 10 до 20 атомов серебра, были аналогичны по своей структуре спектрам частиц, изолированных масс-спектрально в газовой фазе. На основании этих результатов сделан вывод, что процессы осаждения не оказывают влияния на форму и геометрию кластеров. Таким образом, оптические свойства и реакционную способность наночастиц металлов в газовой фазе и в инертных матрицах можно сопоставлять.

Иная картина имеет место при получении наночастиц в жидкой фазе или на поверхности твердых тел. В жидкой фазе процесс формирования из атомов металлического ядра частиц разного размера будет сопровождаться их взаимодействием с окружающей средой. Конкуренция этих двух процессов зависит от многих факторов, из которых, кроме физико-химических свойств атомов металла, реакционной способности и стабилизирующих свойств лигандов среды, важное значение имеют температура и соотношение реагентов. Взаимодействие с твердой поверхностью атомов и кластеров металла представляет сложное явление. Процесс зависит от свойств поверхности (гладкая у монокристаллов и шероховатая и развитая у различных адсорбентов) и энергии осаждаемых частиц.

Как уже отмечалось, основная проблема нанохимии — это установление влияния размера частиц на их химическую активность. На основании известного экспериментального материала можно сформулировать определение: размерные эффекты в химии — это явления, выражающиеся в *качественном* изменении химических свойств и реакционной способности в зависимости от *количества* атомов или молекул в частице вещества [36].

Размер получаемых наночастиц металлов трудно регулировать. Часто он определяется способом синтеза и плохо воспроизводим. Отмеченные обстоятельства ограничивают количество работ, в которых проведен анализ влияния размера частицы на ее реакционную способность. В последнее время такие реакции наиболее активно исследуются в газовой фазе, причем эксперименты обычно сочетаются с теоретическим анализом получающихся результатов.

Изменение химических и физических свойств наночастиц металлов, образуемых из атомов, свидетельствует о их определенной периодичности в зависимости от числа атомов в частице,

формы и способа организации. В этой связи предпринимаются усилия по созданию электронной и геометрической таблиц кластеров и наночастиц металлов по аналогии с периодической таблицей Д.И. Менделеева. На примере атомов натрия показано, что частицы  $\text{Na}_3$ ,  $\text{Na}_9$  и  $\text{Na}_{19}$  являются одновалентными, а галогеноподобные кластеры  $\text{Na}_7$  и  $\text{Na}_{17}$  обладают повышенной активностью. Наименьшую активность имеют частицы с закрытыми электронными оболочками —  $\text{Na}_2$ ,  $\text{Na}_8$ ,  $\text{Na}_{18}$ ,  $\text{Na}_{20}$  [37]. Приведенная аналогия для небольших кластеров, когда изменение свойств определяется электронной структурой, позволяет ожидать в реакциях с подобными частицами обнаружения новых химических явлений.

Для кластеров натрия, содержащих несколько тысяч атомов, также обнаружено явление периодичности в стабильности частиц. При наличии в частице более 1500 атомов Na преобладает геометрическая упаковка в закрытые оболочки, подобные инертным газам.

В работе [37] отмечено, что размер частиц, содержащих десятки тысяч атомов, может по-разному влиять на их активность. В одном случае определяющее значение имеет электронная структура каждого кластера, в другом на реакцию более сильное влияние оказывает строение геометрической оболочки частицы. В реальных частицах электронная и геометрическая структуры связаны и выделить их влияние раздельно не всегда возможно.

С проблемой установления зависимости химических свойств от размера участвующих в реакции частиц тесно связано выявление закономерностей образования наномасштабных твердых фаз в процессах кристаллизации. При взаимодействии атомов в газовой и жидкой фазе или при соударении с поверхностью вначале образуются небольшие кластеры, которые затем могут укрупняться и превращаться в нанокристалл. В жидкой фазе такие образования сопровождаются кристаллизацией и ведут к формированию твердой фазы. Качественное и количественное рассмотрение особенностей образования наноразмерных фаз в процессах быстрой кристаллизации проведено в работах [38, 39]. В нанохимии частиц металлов, состоящих из небольшого числа атомов, отсутствует четкая граница между фазами и еще недостаточно развиты представления о том, сколько атомов того или иного элемента необходимо для самопроизвольного возникновения кристаллического зародыша, инициирующего образование наноструктуры.

В нанохимии при исследовании влияния частицы элемента на его свойства важное значение имеют поверхность, на которой находится частица, и природа стабилизирующего лиганда. Один

## ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ

подход к решению проблемы связан с определением энергии симметрии высшей занятой молекулярной орбитали и/или низшей незанятой молекулярной орбитали в зависимости от размера частицы. Другой подход основан на изучении формы наночастицы, при которой достигаются оптимальные условия осуществления реакции.

К настоящему времени достаточно подробно изучена нанохимия отдельных элементов периодической системы, а других — крайне фрагментарно.

По нашему мнению, в ближайшие 5–10 лет значение нанохимии в развитии нанотехнологии усилится, поэтому в последующих главах детально рассматриваются получение, химические свойства и реакционная способность атомов, кластеров и наночастиц различных элементов периодической системы.

Атомы металлов обладают высокой химической активностью, которая сохраняется в образующихся из атомов димерах, тримерах, кластерах и наночастицах с большим числом атомов. Исследование подобных активных частиц возможно при использовании различных стабилизаторов, поэтому вопросы получения наночастиц и процессы их стабилизации необходимо рассматривать совместно. В настоящее время развито большое количество методов получения частиц различного размера. Так как металлы составляют большинство элементов периодической системы, то мы будем приводить примеры на их основе, используя главным образом публикации 2000–2001 гг.

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

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

Приведенное выше разделение методов отражает еще одну их особенность: получение частиц путем укрупнения отдельных атомов, или подход «снизу», и различные варианты диспергирования и агрегации, или подход «сверху». Подход «снизу» характерен в основном для химических методов получения наноразмерных частиц, подход «сверху» — для физических методов. Наглядно оба подхода иллюстрирует рис. 1 [40]. Естественно, приведенное деление является приближенным и схематичным. Получение

наночастиц путем укрупнения атомов позволяет рассматривать единичные атомы как нижнюю границу нанохимии. Верхняя граница — это такое количество атомов в кластере, при дальнейшем увеличении которого уже не происходит качественных изменений химических свойств и они становятся аналогичными свойствам, например, компактного металла. Количество атомов, определяю-

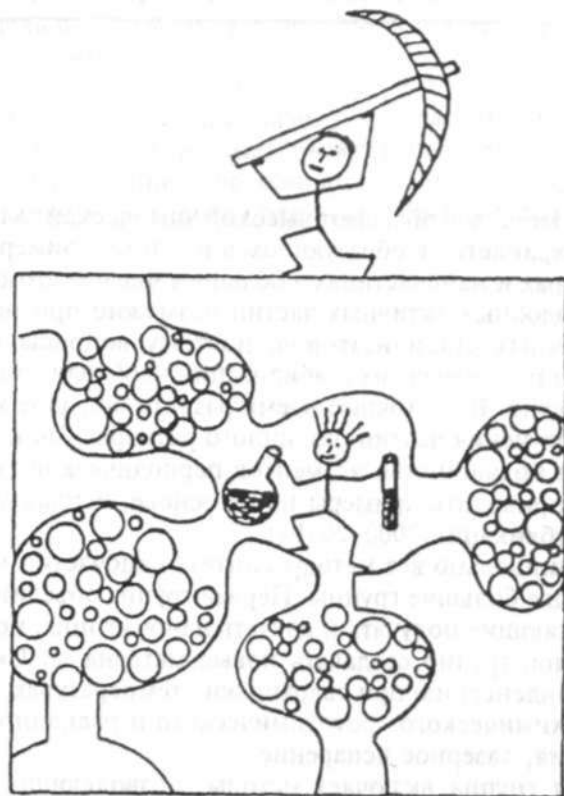


Рис. 1. Два подхода к получению наночастиц: «снизу» и «сверху». Сравнение нанохимии и нанофизики [40]

щих верхнюю границу, индивидуально для каждого элемента периодической системы. Принципиально также важно, что структура наночастиц одних и тех же размеров, получаемых диспергированием и путем построения из атомов, может различаться. При диспергировании компактных материалов до наноразмеров в синтезируемых частицах, как правило, сохраняется структура исходного образца. Частицы, образованные путем агрегации атомов, могут иметь другое пространственное расположение атомов, которое влияет на их электронную структуру. Например, для частиц

размером 2–4 нм можно наблюдать уменьшение постоянной решетки. Отмеченное обстоятельство поднимает вопрос об анализе на наноуровне закона постоянства химического состава.

## 2.1. ХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

В настоящее время интересы многих исследователей сосредоточены на разработке новых методов получения и стабилизации наночастиц металлов. При этом особое внимание уделяется монодисперсным частицам. Наиболее широко химическое восстановление распространено в жидкой фазе, в водных и неводных средах. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, в качестве восстановителей — алюмогидриды, борогидриды, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот. Широкое распространение метода связано с его простотой и доступностью.

Как пример, можно привести получение частиц золота. Готовятся три раствора: а) золотохлористо-водородной кислоты в воде; б) карбоната натрия в воде; в) гипофосфита в диэтиловом эфире. Затем смесь трех растворов нагревается в течение часа до температуры 70 °С. В результате получают частицы золота диаметром 2–5 нм. Основным недостатком метода является большое количество примесей в получаемой коллоидной системе наночастиц золота, уменьшить которое позволяет использование в качестве восстановителя водорода.

Поведение металлической частицы в растворе в общем случае определяется разностью  $\Delta E = E - E_{\text{редокс}}$ , где  $E$  — равновесный окислительно-восстановительный потенциал частицы,  $E_{\text{редокс}}$  — соответствующий потенциал раствора. При  $\Delta E > 0$  наблюдается рост частиц, при  $\Delta E < 0$  — их растворение. При  $\Delta E = 0$  имеет место состояние неустойчивого равновесия. Ситуация осложняется тем, что окислительно-восстановительный потенциал частицы металла зависит от числа атомов. С этой точки зрения химическое восстановление осуществляется в термодинамически и кинетически нестабильных системах. Химическое восстановление является многофакторным процессом. Оно зависит от подбора пары окислитель–восстановитель и их концентраций. Также существенное влияние на процесс оказывают температура, рН среды, диффузионные и сорбционные характеристики.

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

Наиболее часто для восстановления ионов металла используют тетрагидробораты щелочных металлов ( $\text{MBH}_4$ ), которые осуществляют восстановление в кислой, нейтральной и щелочной водной среде. Тетрагидроборатами щелочных металлов восстанавливается большинство катионов переходных и тяжелых металлов. Это связано с высоким редокс-потенциалом  $\text{MBH}_4$  (в щелочной среде это 1,24 В), в то время как стандартные редокс-потенциалы многих ионов металлов лежат в интервале  $-0,5 \text{ В} \leq -E \leq -1,0 \text{ В}$  [41]. Установлено, что восстановление ионов металлов происходит с участием комплексов с мостиковыми связями  $\text{M} \dots \text{H} \dots \text{B}$ , образование которых способствует последующему переносу атома водорода и разрыву мостиковой связи, окислительно-восстановительному процессу и разрыву связи  $\text{B}-\text{H}$  с образованием  $\text{BH}_3$ . Полученный боран гидролизует или каталитически разлагается на поверхности частиц металлов.

Получение наночастиц металлов в жидких средах с применением в качестве восстановителей гипофосфита гидразина и его производных, а также различных органических соединений рассмотрено в монографии [6]. Некоторые проблемы кинетики и механизма образования наночастиц металлов в жидкофазных окислительно-восстановительных реакциях проанализированы в книге [42]. В основу рассмотрения положена аналогия с процессами кристаллизации и топохимическими реакциями термического разложения твердых веществ и реакций типа газ-твердое тело. При этом справедливо замечено, что к подобным аналогиям и результатам, получаемым при формальном описании кинетических зависимостей химического восстановления, необходимо относиться осторожно. Особенности кинетики и механизма сложных и многофакторных процессов, таких, как окислительно-восстановительное получение, рост и стабилизация наночастиц металлов, нуждаются в дальнейшем изучении. Химическое взаимодействие в системе восстанавливаемый ион металла — восстановитель может быть связано с переносом электрона от восстановителя к иону металла через образование промежуточного комплекса, которое снижает энергию переноса электрона. Возможен и механизм, также связанный с переносом электрона, но имеющий место при непосредственном участии поверхностного слоя растущей частицы металла. Подобный механизм назван электрохимическим и рассмотрен в работе [42].

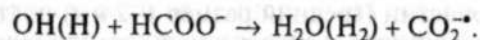
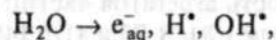
Сферические наночастицы серебра размером 3,3–4,8 нм синтезированы восстановлением азотнокислого серебра борогидридом натрия в присутствии четвертичных солей дисульфида аммония [43]. В качестве стабилизатора был использован дибромидбис-[(триметиламмонийдеканоиламино)этил]дисульфид. Полученные частицы характеризуются интенсивным оптическим поглощени-

ем в области длин волн 400 нм, отвечающим плазмонному пику серебра, что свидетельствует о металлической природе частиц. Исследовано влияние среды на их стабильность и установлено, что они агрегируются в присутствии серной и соляной кислот. Устойчивость частиц серебра зависит и от pH среды: при значении 5–9 в водной среде частицы стабильны в течение недели. Увеличение или уменьшение pH приводит к быстрой агрегации и осаждению частиц серебра. Влияние этого показателя на устойчивость частиц золота выражено менее сильно.

Для получения наночастиц металлов контролируемых размеров (1–2 нм) в качестве матрицы применяли амфифильный полимер поли(октадецилсилоксан) [44].

Гибридные матрицы на основе полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами (ПАВ) были использованы как наноструктурированные среды для восстановления различных солей платины борогидридом натрия и гидразином. Было показано, что при восстановлении борогидридом натрия в основном образуются небольшие частицы платины радиусом примерно 2–3 нм, а при восстановлении гидразином — частицы размером около 40 нм [45].

Изучены механизмы образования, электронные спектры и реакции наночастиц кобальта в водных растворах [46]. При радиационно-химическом восстановлении ионов кобальта из водных растворов  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{HCOONa}$  получены сферические частицы кобальта диаметром 2–4 нм. В качестве стабилизатора использовали полиакрилат натрия с молекулярной массой 2100. При радиолитическом образуются сольватированные электроны  $e_{\text{aq}}^-$ , гидроксильный радикал, атом водорода и ион-радикалы  $\text{CO}_2^{\cdot -}$ :



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

При радиационно-химическом восстановлении ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в водных растворах  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ , содержащих изопропиловый спирт, в присутствии полиэтилена, полиакрилата и поливинилсульфата получены золи металла, содержащие сферические частицы диаметром 2–4 нм. Наночастицы никеля, легко окисляющиеся  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при взаимодействии с ионами серебра образуют довольно устойчивые наносистемы никель-серебро [47].

Сферические частицы меди размером 20–100 нм получены при  $\gamma$ -радиолизе водных растворов  $\text{KCu}(\text{CN})_2$  в присутствии метанола или 2-пропанола как акцепторов гидроксильных радикалов [48].

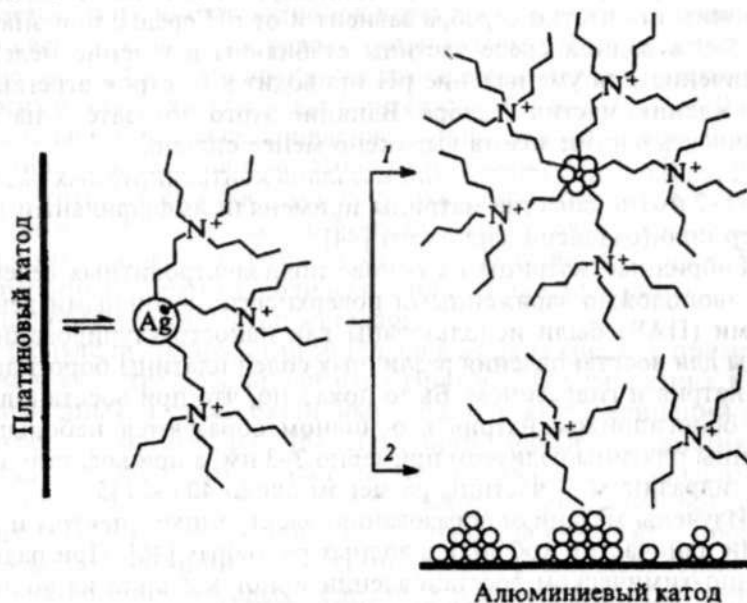


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая конкуренцию двух процессов [51]: 1 — образование частиц серебра, 2 — осаждение частиц и формирование пленки

Изучено образование частиц серебра при  $\gamma$ -радиолизе растворов азотнокислого серебра в воде, этаноле и  $0,01 \text{ M C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ . Фрактальная размерность агрегатов частиц в этих веществах соответственно составляла 1,81; 1,73 и 1,70 [49]. Описан синтез устойчивых наночастиц (средний размер 1–2 нм) платины, родия и рутения в органических средах в результате нагревания соответствующих коллоидных гидроксидов металлов в этиленгликоле [50].

Частицы серебра размером от 2 до 7 нм получены электрохимическим растворением металлического анода (пластина серебра) в апротонном растворе тетрабутиламмонийбромида в ацетонитриле [51]. Установлено, что на этот процесс влияют такие характеристики, как плотность тока и природа катода. Так, при высоких плотностях тока в неравновесных условиях могут образовываться частицы неправильной формы. При изменении плотности тока от  $-1,35$  до  $-6,90 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  диаметр частиц меняется от  $6 \pm 0,7$  до  $1,7 \pm 0,4 \text{ нм}$ . При восстановлении ионов серебра, стабилизированных тетрабутиламмонийбромидом, происходит образование наночастиц металла и их осаждение на катодах, в каче-

стве которых использовали платину и алюминий. Процесс схематически отражен на рис. 2. При использовании платиновых катодов образуются сферические наночастицы серебра. На катоде из алюминия формируются и осаждаются только пленки. Анализ оптических спектров наночастиц при их синтезе позволил сделать вывод о существовании автокаталитической стадии в этом процессе. Обнаружены также линейная зависимость полуширины пика поверхностного плазмона частицы от величины  $1/R$  ( $R$  — радиуса частицы) и сдвиг полосы плазмона в сторону низких частот с уменьшением размера частицы. Современные проблемы нанoeлектрохимии рассмотрены в обзоре [52].

## 2.2. РЕАКЦИИ В МИЦЕЛЛАХ, ЭМУЛЬСИЯХ И ДЕНДРИМЕРАХ

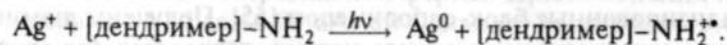
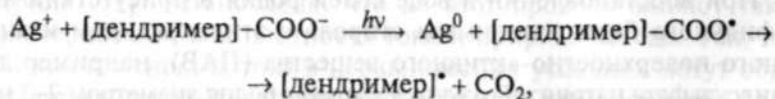
Для получения наночастиц металлов и их соединений используют мицеллы, эмульсии и дендримеры, которые можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие синтезировать частицы определенных размеров. Наночастицы кристаллического висмута размером менее 10 нм были получены восстановлением растворенных в воде солей висмута внутри обращенных мицелл на основе диизооктилсульфосукцината натрия (принятое обозначение АОТ) [53]. Смешивание растворенного в изооктане АОТ с определенным количеством водного раствора  $\text{Bi}(\text{OClO}_4)_3$  приводило к образованию обращенных мицелл. Мицеллярный раствор  $\text{NaBH}_4$  готовили аналогичным образом при таком же соотношении  $w = [\text{H}_2\text{O}]:[\text{AOT}]$ . Оба раствора смешивали в атмосфере аргона. После перемешивания и выдерживания такой смеси в течение нескольких часов при комнатной температуре осаждались частицы висмута. Жидкую фазу удаляли в вакууме, а сухой остаток диспергировали в толуоле. Полученный описанным методом раствор темного цвета содержал, по данным методов порошковой рентгенографии и электронной микроскопии, частицы висмута размером  $3,2 \pm 0,35 \text{ нм}$  при  $w = 2$  и  $6,9 \pm 2,2 \text{ нм}$  при  $w = 3$ . Если для защиты от окисления кристаллических частиц висмута использовали полимеры, то размер частиц увеличивался до 20 нм [54].

При восстановлении в воде солей родия в присутствии амфифильного блок-сополимера стирола с этиленоксидом и анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ), например додецилсульфата натрия, образуются частицы родия диаметром 2–3 нм, стабилизированные блок-сополимером [55]. Получены люминесцентные наноматериалы оксида иттрия, легированного европием. При этом использовались не ионные обращенные микроэмульсии на основе полиэтиленоксида и других эфиров [56].

В настоящее время ведутся активные поиски макромолекул, которые можно применять в качестве матриц для синтеза наночастиц. В подобных методах молекулы стабилизатора взаимодействуют с поверхностью металлической частицы и влияют на ее рост. Например, при восстановлении ионов двухвалентной меди в присутствии поли-N-винилпирролидона при температуре 11 °С образуются частицы диаметром  $7 \pm 1,5$  нм, а при температуре 30 °С размер частиц увеличивается до  $10 \pm 2$  нм [57]. Интересные результаты получены при изучении влияния температуры на устойчивость уже сформировавшихся наночастиц. Если частицы меди, образовавшиеся при 11 °С, нагреть до 30 °С, то защитная функция полимерной оболочки теряется; при этом увеличивается агрегация и ускоряется окисление частиц металла. К противоположному результату приводит понижение до 11 °С температуры системы, полученной при 30 °С: агрегации частиц не происходит, их размер сохраняется неизменным, а устойчивость к окислению повышается. Конкуренция различных процессов, связанная с изменением температуры, отражается не только на устойчивости полученных частиц, но и на их распределении по размерам.

Оригинальный метод использования полиэтилена высокого давления для стабилизации наночастиц металлов предложен в работе [58]. Полиэтилен имеет пустоты, в которых могут стабилизироваться наночастицы. Увеличение доступности пустот достигалось диспергированием полимера в нагретом углеводородном масле. Молекулы масла проникают в глубь полимерных глобул и делают их более доступными для металлсодержащих соединений, при термодеструкции которых и образуются наночастицы металлов. Метод позволяет получать порошкообразные металлсодержащие полимеры. Концентрацию металла и состав наночастиц можно изменять в широких пределах.

Фотохимическим восстановлением ионов  $\text{Ag}^+$  в присутствии дендримеров с концевыми амино- и карбоксилатными группами синтезированы частицы серебра со средним размером приблизительно 7 нм [59]. Возможный механизм образования частиц приведен ниже:



Размер частиц можно контролировать, меняя природу дендримеров. В последнее время для стабилизации наночастиц ме-

таллов активно используются дендримеры на основе полиамидоаминов и их различных модификаций. Дендримеры представляют собой сильно разветвленные макромолекулы, включающие центральное ядро, промежуточные повторяющиеся единицы и концевые функциональные группы [60]. Дендримеры представляют новый тип макромолекул, сочетающих высокие молекулярные массы и низкую вязкость растворов с наличием объемной формы и пространственной структуры. Размеры дендримеров изменяются в пределах от 2 до 15 нм, и они являются естественными нанореакторами. Дендримеры с небольшим числом промежуточных звеньев существуют в «открытой» форме, а с большим числом звеньев образуют сферические трехмерные структуры. Концевые группы дендримеров можно модифицировать гидроксильными, карбоксильными или углеводородными группами.

Пример использования дендримеров в качестве микрореакторов для синтеза наночастиц металлов приведен в работе [61]. Монодисперсные сферические полиамидаминные дендримеры проницаемы для низкомолекулярных реагентов. Добавление, например,  $\text{HAuCl}_4$  к водному раствору дендримера, содержащего первичные и третичные аминогруппы, приводит к появлению протонированного дендримера с  $\text{AuCl}_4^-$  в качестве противоиона. При восстановлении анионов  $\text{AuCl}_4^-$  борогидридом натрия образуются частицы золота размером 1–5 нм. Изменяя соотношение концентраций противоионов  $\text{AuCl}_4^-$  и концевых аминогрупп D или диаметр (поколение) дендримера, можно контролировать размер частиц. Восстановление ионов золота в дендримере девятого поколения (G.9) при значениях  $D = 1 : 4, 1 : 2$  и  $1 : 1$  приводило к появлению сферических частиц золота размером 2,5; 3,3 и 4 нм. При значении  $D = 1 : 1$  в дендримерах поколений G.6, G.7, G.8 и G.9 формировались частицы золота размером 2; 2,5; 3,2 и 4 нм. Восстановлением солей золота и серебра в присутствии модифицированных дендримеров получены частицы со средним диаметром 2–6 нм. Спектральным методом установлен автокаталитический характер реакции [62].

К рассматриваемым в данном разделе методам получения наночастиц металлов с участием мицелл и дендримеров тесно примыкают синтезы в пористых структурах. Перспективы использования мезопор при синтезе различных наноразмерных материалов рассмотрены в работах [40, 63]. Наночастицы серебра и сульфида серебра получены в наноразмерных полостях перфторированных иономерных мембран [64]. Восстановление ионов металлов в присутствии аминодекстрана и стирола приводит к образованию сферических частиц полистирола диаметром 2,0 мкм, покрытых островками золота и серебра размером от 5 до 200 нм [65].

В настоящее время для формирования наночастиц металлов активно используются пористые неорганические материалы типа цеолитов. Твердые цеолиты, имеющие поры и каналы строго определенных размеров, являются удобными матрицами для стабилизации наночастиц с заданными свойствами. При получении наночастиц в порах цеолитов используют два основных метода. Один из них связан с прямой адсорбцией паров металлов в тщательно обезвоженных порах цеолитов [40, 66]. Другой, более широко применяемый метод основан на химических превращениях введенных в поры предшественников в виде соли металла, металлокомплексных и металлоорганических соединений. Подобным путем, например, в каналах молекулярных сит были получены нанопроволоки диаметром 3 нм и длиной в сотни раз больше [67].

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

### 2.3. ФОТО- И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

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

Фотохимическое (фотолиз) и радиационно-химическое (радиолиз) восстановление различаются по энергии. Для фотосинтеза типичны энергии меньше 60 эВ, а для радиолиза — 103–104 эВ. К основным особенностям химических процессов под влиянием излучений высокой энергии относят: неравновесность в распределении частиц по энергиям, перекрывание характерных времен физических и химических процессов, определяющее значение для химических превращений активных частиц, многоканальность и нестационарность процессов в реагирующих системах [68].

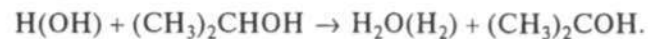
Фото- и радиационно-химическое восстановление по сравнению с химическим имеет определенные преимущества. Оно отличается большей чистотой образуемых наночастиц, так как отсутствуют примеси, получающиеся при использовании химических восстановителей. Кроме того, при фото- и радиационно-химическом восстановлении возможен синтез наночастиц в твердых средах и при низких температурах.

Фотохимическое восстановление в растворах наиболее часто применяют для синтеза частиц благородных металлов. При по-

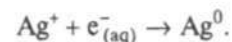
лучении подобных частиц из соответствующих солей в качестве среды используют их растворы в воде, спирте и органических растворителях. В этих средах под воздействием света образуются активные частицы:



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



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



В процессе фотовосстановления в начальный момент облучения в УФ-спектре поглощения появляются полосы при 277 и 430 нм, относимые к кластерам  $\text{Ag}_4^+$  и наночастицам серебра размером 2–3 нм [69]. С увеличением времени облучения максимум полосы поглощения может сдвигаться и в сторону коротких, и в сторону длинных волн. Коротковолновый сдвиг указывает на уменьшение среднего размера частиц серебра, а длинноволновый — на протекание процессов агрегации.

Под влиянием света в результате фотовосстановления не только осуществляются процессы получения наночастиц определенного размера, но и идет формирование более крупных агрегатов. На примере частиц золота в ацетоне, этиловом и изопропиловом спиртах действие света изучено в работах [70–72]. Найдено, что в результате облучения ртутной лампой полоса поверхностного плазмона золота при длине волны 523 нм уширяется и исчезает. В результате усиливается полоса при 270 нм и появляется новая полоса при 840 нм. Сдвиг полосы плазмона, по мнению авторов, связан с диполь-дипольным взаимодействием частиц в агрегатах. После облучения в течение 20 часов происходит полное оседание частиц золота. Установлено, что скорость агрегации зависит от природы растворителя и длины волны света. По сравнению с видимым светом УФ-излучение действует более активно. Влияние длины волны света связано с усилением сил Ван-дер-Ваальса и вызванного светом изменения кулоновского взаимодействия поверхностных зарядов.

Фотостимулированная агрегация частиц серебра исследована в работах [73, 74]. Механизм агрегации связан с возникновением под влиянием света частиц, имеющих заряды разных знаков. Появление таких частиц вызвано обменом электрическими зарядами, возникающими в результате фотоэмиссии. Подобный



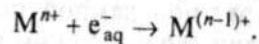
обмен связан с зависимостью энергии Ферми от размера частиц, происходит через дисперсионную среду и приводит к выравниванию потенциала частиц разных размеров. В результате обмена возникают дальнедействующие электрические силы, способствующие сближению частиц до расстояний, когда проявляются силы Ван-дер-Ваальса, ведущие к агрегации.

Фотовосстановление азотнокислого серебра в присутствии поликарбонатовых кислот позволило разработать способы управления формой и размером частиц. Осуществлено получение и сферических и стержнеобразных частиц серебра [75].

Получение наночастиц серебра в микроэмульсиях при радиационном восстановлении описано в работах [76, 77]. Авторам удалось уменьшить распределение частиц по размерам при обмене вещества между каплями микроэмульсии.

Радиационно-химическое восстановление для синтеза наночастиц металлов в силу своей доступности и воспроизводимости получает все более широкое распространение. В жидкой фазе при получении наночастиц металлов самое важное значение имеют стадии, связанные с пространственным распределением первичных промежуточных продуктов. При радиолитизе, в отличие от фотолиза, распределение получаемых промежуточных частиц происходит равномернее и способствует синтезу более узкодисперсных по размеру частиц.

Методом импульсного радиолитиза осуществлено получение активных частиц металлов в необычных степенях окисления [78]. С гидратированным электроном  $e_{aq}^-$ , имеющим высокий восстановительный потенциал, процесс происходит по схеме



Наличие одного электрона на внешней орбитали атома или иона металла ведет к их высокой реакционной способности. Времена жизни подобных частиц в воде составляют микро- или миллисекунды. Оптические свойства таких частиц металлов определяются их восстановительным потенциалом. Например, в изоэлектронных сериях металлов, имеющих сходную электронную конфигурацию, наблюдается рост потенциала ионизации при увеличении заряда иона металла [78]. Длина волны, отвечающая максимуму оптического поглощения, при этом обычно сдвигается в коротковолновую область спектра. Если находящиеся в начале периода атомы серебра и золота обладают восстановительными свойствами, то их изоэлектронные аналоги в конце периода — трехвалентные олово и свинец — сильные окислители. В пределах одной подгруппы для изозарядных ионов величина потенциала увеличивается с возрастанием номера периода.

При радиационно-химическом восстановлении вначале образуются атомы и малые кластеры металлов, которые затем превращаются в наночастицы. Для их стабилизации применяют добавки, аналогичные используемым при химическом восстановлении. Импульсный гамма-радиолитиз в сочетании со спектрофотометрией позволил исследовать начальные стадии образования частиц металла, которые представляют собой простейшие заряженные кластеры типа  $Ag_2^+$ ,  $Ag_4^+$ . Последующее взаимодействие кластеров, механизм которого пока окончательно не выяснен, ведет к синтезу наночастиц металлов. Методами стационарного и импульсного радиолитиза получено большое число наночастиц различных металлов [79, 80].

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

Радиационным восстановлением растворов солей были получены наночастицы, включающие два [81] и три металла [82]. Частицы Au-Hg синтезировали в две стадии. Сначала радиационным восстановлением получали частицы золота размером 46 нм. Затем к золю золота добавляли  $Hg(ClO_4)_2$  и изопропиловый спирт, что приводило к осаждению на частицах золота ионов ртути, после чего происходило восстановление ионов ртути свободными радикалами, образовавшимися при радиолитизе.

Восстановлением водородом соли  $Na_2PdCl_4$  в присутствии цитрата натрия как стабилизатора были получены частицы палладия диаметром 4 нм с узким распределением по размерам. Добавление  $K_2Au(CN)_2$  к золю частиц палладия в метаноле и последующее  $\gamma$ -облучение приводило к восстановлению ионов золота. При этом отдельные частицы Au не формировались, а все золото осаждалось на частицах палладия, образуя внешний слой. На полученные частицы Pd-Au удалось осадить слой серебра. Синтезированные частицы состояли из ядер палладия и двух оболочек — золота и серебра. Подобные многослойные кластеры представляют интерес для изучения фемтосекундных электронных процессов [83, 84].

Применение силикатов, модифицированных органическими соединениями, в качестве матриц и стабилизаторов позволяет в одну стадию получать золи, гели и биметаллические наночастицы [85]. Исследование частиц Pd-Pt методами сканирующей электронной микроскопии показало, что они состоят из палладиевых

ядер, покрытых оболочкой из платины. Тонкие силикатные пленки с биметаллическими наночастицами были использованы для электрокаталитического окисления аскорбиновой кислоты. Этот пример показывает, что наличие двух металлов может сильно и часто непредсказуемо менять свойства наноматериалов. При нанесении второго металла на стандартный металлический катализатор могут получаться уникальные поверхности с новыми свойствами.

Для получения биметаллических наночастиц золота с палладием применялся сонохимический метод [86]. Частицы синтезировали в водных растворах  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с добавлением додецилсульфата натрия. Последний одновременно выполнял функции стабилизатора и восстановителя. Полученные биметаллические частицы представляли собой ядро из атомов золота, окруженное оболочкой из атомов палладия. Размеры ядра и оболочки при разных соотношениях золота и палладия были измерены с использованием электронной микроскопии высокого разрешения. Применение рентгеновской спектроскопии позволило определить содержание золота и палладия в частицах. Зная плотность, массу и исходные соотношения, можно вычислить размеры ядра и оболочки. Сопоставление измеренных и расчетных данных приведено в табл. 2. Из таблицы видно, что при сонохимическом получении биметаллических частиц, меняя концентрации ионов  $\text{Au}^{3+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ , можно контролировать размеры ядра и оболочки. Биметаллические частицы Au-Pd проявили высокую каталитическую активность в гидрировании пент-4-еновой кислоты.

Таблица 2

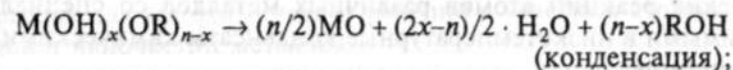
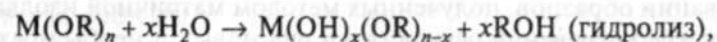
Диаметр ядра (золото) и толщина оболочки (палладий) в биметаллических наночастицах Au-Pd, нм [86]

Соотношение Au:Pd	Эксперимент		Расчет	
	Диаметр ядра	Толщина оболочки	Диаметр ядра	Толщина оболочки
1:1	6,0	1,0	6,4	0,8
1:4	5,0	1,5	4,8	1,6

Проведено сравнительное изучение нанесенных на аморфный углерод наночастиц Au, Ni и биметаллических частиц Au-Ni, полученных лазерным испарением соответствующих чистых металлов и сплава [87]. Исследования разными методами показали, что частицы имеют средний размер 2,5 нм и узкое распределение, а состав биметаллических частиц соответствует составу испаряемого сплава.

Частицы Fe-TiH получены механосинтезом из смеси железа и гидрида титана [88]. Наноразмерные композиции железо-вольфрам с концентрацией вольфрама от 2 до 85 ат.% синтезированы методом совместного восстановления механической смеси гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$  при выдерживании в токе водорода при 740 °С в течение одного часа. Полученные частицы изучены методами рентгенографии и мессбауэровской спектроскопии [89].

К химическим методам получения наночастиц оксидов и сульфидов относятся различные варианты золь-гель-метода [90]. Схематически процесс синтеза наноксидов металлов можно представить реакциями



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

В настоящее время активно развиваются новые способы получения нанокристаллических оксидных материалов с использованием различных соединений в субкритическом и сверхкритическом состояниях. Наиболее широко применяют диоксид углерода, а в последнее время воду [91–93]. Для получения наноразмерных частиц оксидов металлов используется также изменение радиуса от микронного размера до наноуровня растворением в электролитах [94].

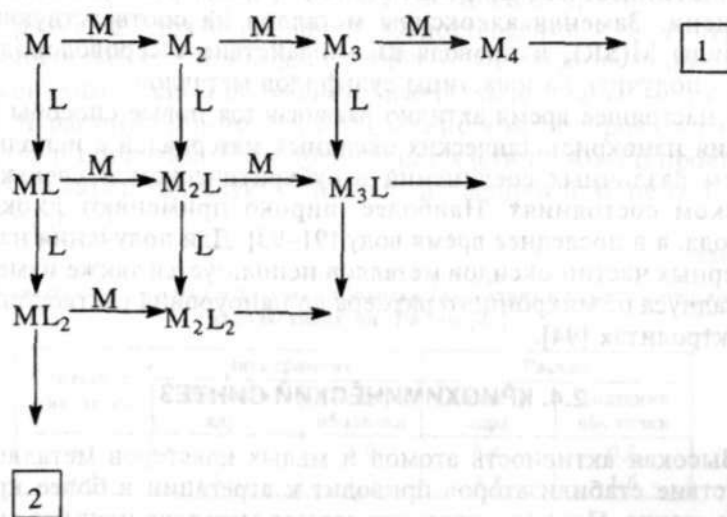
#### 2.4. КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Высокая активность атомов и малых кластеров металлов в отсутствие стабилизаторов приводит к агрегации в более крупные частицы. Процесс агрегации атомов металлов идет без энергии активации. Стабилизацию активных атомов практически всех элементов периодической системы удалось осуществить при низких (77 К) и сверхнизких (4–10 К) температурах методом матричной изоляции [95]. Суть этого метода состоит в применении инертных газов при сверхнизких температурах. Наиболее широко в качестве матриц используются аргон и ксенон. Пары атомов металлов конденсируют с большим, обычно тысячекратным, избытком

инертного газа на поверхность, охлаждаемую до 4–12 К. Сильное разбавление инертным газом и низкие температуры практически исключают возможность диффузии атомов металлов, и в конденсате происходит их стабилизация. Физико-химические свойства таких атомов в основном исследуют различными спектральными и радиоспектральными методами [96].

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

Подобные превращения в общем виде можно описать следующей схемой:



Здесь М — металл, L — химическое соединение (лиганд). Это схема последовательно-параллельных конкурирующих реакций. Направление 1 отражает процесс агрегации атомов металлов и образование димеров, тримеров и наночастиц, направление 2 — взаимодействие атомов с лигандами и последующее получение комплексов или металлоорганических соединений.

Описываемые приведенной выше схемой процессы в низкотемпературных конденсатах являются неравновесными и зависят от многих факторов, в том числе от соотношения 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.

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

Атомы металлов можно синтезировать, применяя различные методы их нагрева. Легко испаряются щелочные, щелочно-земельные и некоторые другие металлы. Пары таких металлов можно получать прямым нагревом. Обычно для нагрева используют низковольтный (5 В) трансформатор, дающий большие, до 300 А, силы тока. Подводящие к образцу трубки охлаждают. Образец испаряемого металла может иметь форму проволоки, спирали, ленты. Металлы с высокой проводимостью (Cu, Ag, Au) обычно испаряют из ячейки Кнудсена [95] с помощью прямого или косвенного нагрева. Зная температуру  $T$ , давление  $P$  внутри ячейки и величину выходного отверстия, можно рассчитать скорость испарения по формуле

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

где  $N$  — число молей испарившегося вещества в секунду на 1 см<sup>2</sup> площади выходного отверстия,  $M$  — молекулярная масса,  $R$  — газовая постоянная.

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

Контроль за потоком газа или пара осуществляют с помощью игольчатых вентиляей, которые калибруются по изменению скорости падения давления в емкости известного объема. Материал вентиляей подбирается с учетом свойств используемых веществ и возможной коррозии. Применяются также различные типы реометров и манометры Бернулли, измеряющие падение давления в капилляре, через который проходит газ. Падение давления прямо связано со скоростью потока и определяется манометрически. В методе матричной изоляции используемые скорости потока лежат приблизительно в пределах 0,1–0,01 ммоль/ч. При таких скоростях осаждения температура поверхности, на которую конденсируют образец, через несколько часов повышается на доли градуса.

При исследовании химических реакций в низкотемпературных конденсатах важно исключить химические превращения в процессе получения образца. Исключение реакции в газовой фазе достигается использованием режима молекулярных пучков. В сравнении с размером криореактора длина свободного пробега  $\lambda$  должна быть большой во избежание столкновений и реакций в газовой фазе. Приблизительно величина  $\lambda$  связана с давлением  $P$  соотношением  $\lambda = K/P$ , где  $K$  — константа. Ниже приведена зависимость давления от длины свободного пробега:

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

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

Скорость испарения частиц из ячейки Кнудсена можно найти с помощью таблиц зависимости давления пара от температуры. Простейший способ определения количества испаренного металла — это взвешивание образца металла до и после опыта. Можно также использовать оптические методы, если все количество испаренных веществ находится в области пропускания и поглощения образца. Для определения количества осаждаемого металла применяются микровесы на кварцевых кристаллах. Работа таких весов основана на линейной зависимости частоты колебаний кварцевого кристалла от осажденной на нем массы. Стандартные кварцевые кристаллы имеют частоту 5000 кГц, диаметр 8 мм, толщину 0,3 мм. Осаждение дополнительной массы сдвига-

ет резонансную частоту. Чувствительность кристалла  $5 \cdot 10^{-10}$  нг на 1 Гц. Зависимость резонансной частоты  $f$  от массы  $m$  определяется уравнением

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

где  $\Delta f$  — частотный сдвиг,  $S$  — площадь поверхности,  $K$  — константа, зависящая от толщины и плотности кристалла кварца ( $2,65$  г/см<sup>3</sup>). Кристалл закрепляют на опоре с двумя электродами от генератора. Изменение резонансной частоты определяется частотомером, а весы предварительно калибруются.

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

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

Разницу температур между поверхностью и основанием слоя матрицы можно оценить, предполагая установление стационарного состояния [95]. Толщина  $l$  осажденного на поверхность площадью  $S$  слоя при скорости конденсации  $n$  (моль/с) за время  $t$  описывается выражением

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

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

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

где  $\lambda$  — теплопроводность,  $T$  и  $T_0$  — соответственно температуры поверхности слоя и подложки. Если состояние стационарно, то  $Q_1 = Q_2$  и

$$nL_f = S\lambda(T - T_0)/l.$$

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

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

Таким образом, температура поверхности растет линейно со временем и квадратично с увеличением скорости осаждения

вещества. На подвижность атомов металла в конденсате оказывает влияние и лучеиспускание источника, который может иметь температуру выше 1000 °С. Подобное влияние необходимо проверять экспериментально.

Для криохимического получения атомов, кластеров и наночастиц металлов разработан ряд специальных криореакторов. На рис. 3 изображена схема криореактора, используемого для матричной изоляции и спектральных исследований активных металлов в интервале температур 12–70 К, на рис. 4 — схема криореактора, используемого для конденсации при температуре кипения жидкого азота (77 К) и более высоких температурах.

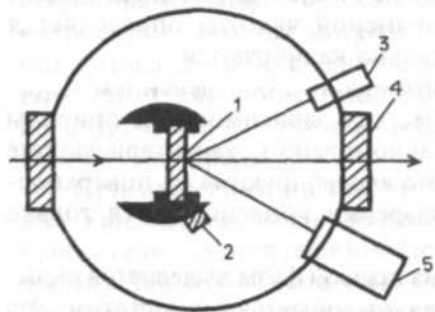


Рис. 3. Сечение на уровне окошек криостата для работы в температурном интервале 12–70 К: 1 — окошко с формирующимся образцом, 2 — кварцевые микровесы, 3 — газовый ввод, 4 — внешние окошки, 5 — испаритель металла

Криореактор позволяет получать спектры при разных температурах, точно поддерживать и контролировать температуру образца. На зажатых в медные полые обоймы солевых или кварцевых окнах можно получать спектры в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в режиме пропускания. Разработаны и оригинальные криореакторы для получения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Разработаны криореакторы, предназначенные для получения и изучения атомов и небольших частиц металлов спектральными методами (рис. 3, 4). Получить несколько миллиграммов позволяет реактор, схема которого приведена на рис. 5. Конденсация паров металла, лиганда и, при необходимости, стабилизатора происходит на стенки стеклянного сосуда, охлаждаемого жидким азотом. После окончания конденсации образец нагревается и собирается на дне сосуда, откуда он может быть извлечен для дальнейших исследований без нарушения вакуума. В результате получают различные типы золь или органодисперсий металлов. Этот криостат был модифицирован для получения систем, содержащих наночастицы двух различных металлов. В аналогичных частично модернизированных реакторах можно осуществ-

лять конденсацию паров металлов в холодные жидкости, находящиеся на дне криостата.

Достоинством подобных реакторов является относительная простота эксперимента. В аналогичных криореакторах при одно-временной или последовательной конденсации паров металлов и

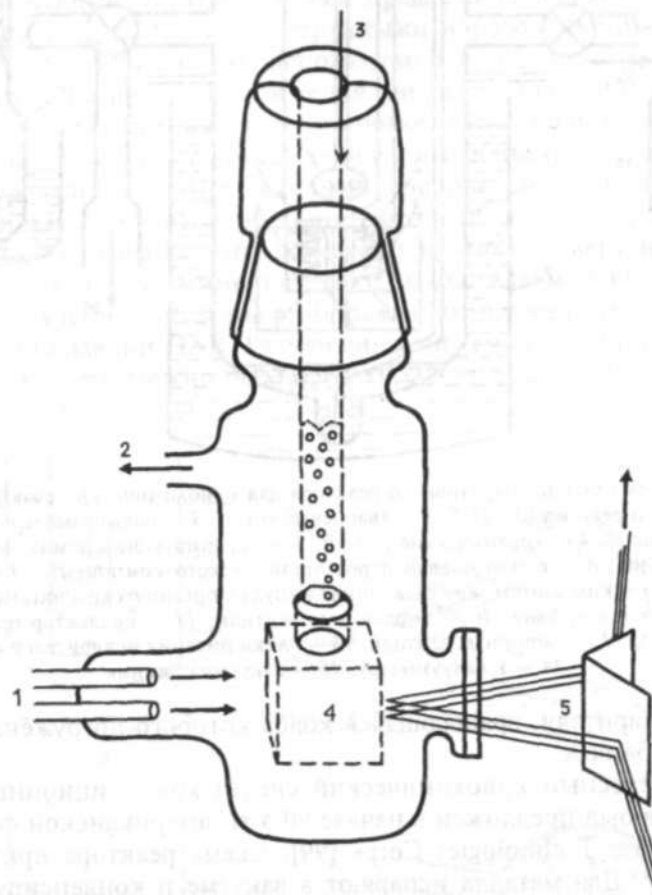


Рис. 4. Криостат для низкотемпературной ИК-спектроскопии 77 К: 1 — пары реагентов, 2 — к вакуумметру, 3 — жидкий азот, 4 — охлаждаемый медный блок, 5 — ИК-лучи

различных лигандов получен ряд новых металлоорганических соединений [97]. Однако определять соотношение реагентов и их количества в описанных выше криореакторах сложно и это является их недостатком. Аналогичный недостаток имеет и широко используемый для проведения криосинтезов реактор Грина (рис. 6, а, б) [98], фактически являющийся модификацией ротор-

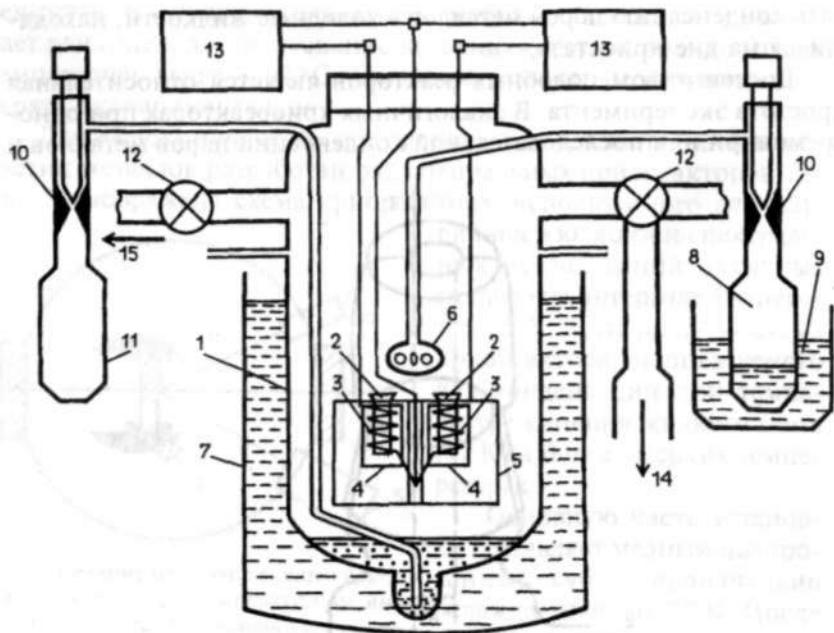


Рис. 5. Схема полупрепаративного реактора для криохимических реакций: 1 — стеклянный реактор (0,1 Па), 2 — кварцевые тигли, 3 — вольфрамовые испарители металлов, 4 — керамические трубки, 5 — экранирующий домик испарителей металлов, 6 — сопло подачи паров органического компонента, 7 — сосуд Дьюара с жидким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

ного испарителя, вращающаяся колба которого погружена в холодную баню.

Интересный криохимический синтез композиционных материалов был предложен в начале 90-х гг. американской фирмой «Nanophase Technologies Corp» [99]. Схема реактора приведена на рис. 7. Два металла испаряют в вакууме и конденсируют на палец, охлаждаемый жидким азотом. Через определенное время конденсат соскребают специальным устройством и он собирается в нижней части реактора. Конденсат спрессовывают при низком и высоком давлении и превращают в биметаллический, консолидированный в вакууме нанокompозит. Производительность установки 50 г/ч, но ценность получаемых материалов в начале 90-х гг. делала процесс экономически выгодным.

Японская компания «Vacuum Metallurgical Co. LD» создала полупромышленную установку для получения с использованием низких температур наноферромагнитных материалов, изолирован-

ных наночастиц металлов, керамических и пленочных материалов (рис. 8). В установке применены такие используемые в настоящее время методы стабилизации наночастиц, как ПАВ и ультразвук. Установка имеет две камеры — получения и сбора наночастиц — и комбинирует аэрозольную технику с криохимией.

Японскими исследователями предложено интересное сочетание низких температур со струйными, аэрозольными методами [100]. Схема аппаратуры, используемой при разных давлениях, приведена на рис. 9. Поток гелия уносит наночастицы металла из нагревательных камер. В установке, где используется давление выше 0,5 кПа, к потоку гелия примешивают органический растворитель (гексан) и смесь конденсируют в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. В другом варианте, при давлении меньше 0,2 кПа, пары гексана добавляют прямо в камеру нагрева и смесь прокачивают мимо поверхности, охлаждаемой жидким азотом. Полученные образцы размораживают в токе азота, добавляя для стабилизации ПАВ. Размер синтезируемых частиц серебра и меди 3 нм, его можно регулировать, изменяя давление подаваемого в камеры гелия.

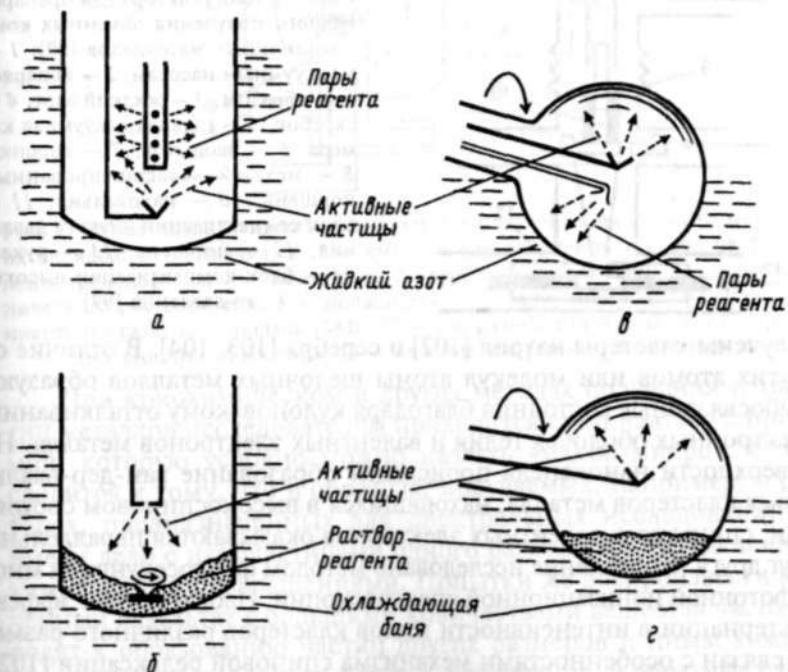
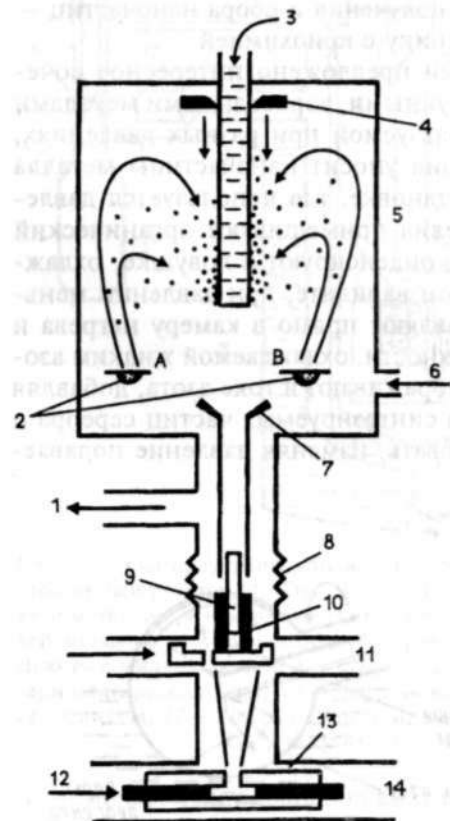


Рис. 6. Схема реакторов для препаративной криохимии: а — криостат для конденсации паров металла на стенке дьюара, б — криостат для конденсации паров металла в холодные жидкости, в и г — вращающиеся редакторы Грина [98]

Новые возможности для исследования атомов, кластеров, метастабильных молекул и слабосвязанных комплексов открывает применение в качестве матриц наноклапель сверхтекучего гелия

$\text{He}_N$  ( $N = 10^2 - 10^5$ ) [101]. Наноклапли получают сверхзвуковым расширением газообразного гелия под высоким давлением и при низких температурах. Поверхностное испарение охлаждает капли и поддерживает температуру внутри капель  $T = 0,380$  К. Молекулы, кластеры и слабосвязанные комплексы синтезируются непосредственно при включении их атомов или молекул в наноклапли гелия. С использованием этого метода

Рис. 7. Схема реактора для preparативного получения объемных композиционных материалов [99]: 1 — к вакуумным насосам, 2 — испаряемые образцы, 3 — жидкий азот, 4 — скребок, 5 — главная вакуумная камера, 6 — ввод газа, 7 — воронка, 8 — меха, 9 — зафиксированный поршень, 10 — наковальня, 11 — блок компактизации низкого давления, 12 — поршень, 13 — рукав, 14 — блок компактизации высокого давления [99]



получены кластеры натрия [102] и серебра [103, 104]. В отличие от других атомов или молекул атомы щелочных металлов образуют слабосвязанные состояния благодаря кулоновскому отталкиванию электронных оболочек гелия и валентных электронов металла. На поверхности наноклапель происходит образование ван-дер-ваальсовых кластеров металла, находящихся в высокоспиновом состоянии, спины всех валентных электронов оказываются параллельны друг другу. Это явление исследовано методом фемтосекундной многофотонной ионизационной спектроскопии. Наблюдаемый эффект альтернативной в интенсивности пиков кластеров различного размера связан с особенностями механизма спиновой релаксации [102].

Все рассмотренные в разд. 2.3 методы с использованием низких температур являются различными вариантами метода химической конденсации паров [105]. Этот метод широко применяет-

ся в практике для получения и нанесения различных антикоррозионных покрытий.

Недавно методом низкотемпературной соконденсации были получены наночастицы нитрата аммония, гексогена  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$  и их смесей [106]. В смеси частицы нитрата аммония, по данным атомно-силовой микроскопии, имели размер 50 нм, а гексогена — 100 нм. В работе [106] не указано, как меняются свойства изученных энергоемких систем с размером частиц.

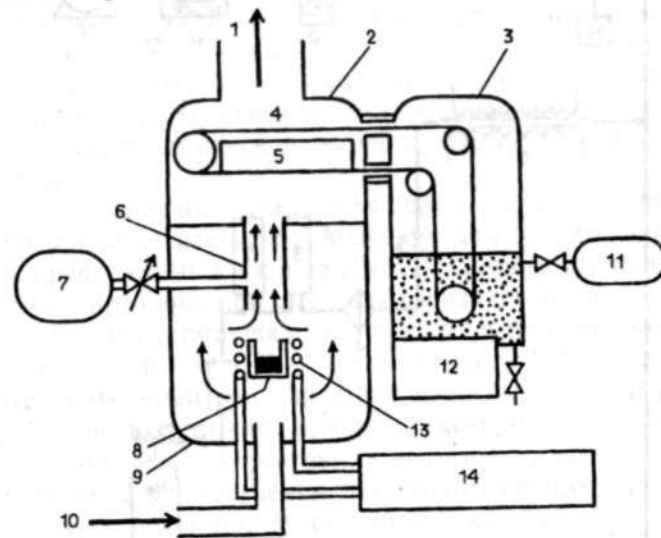


Рис. 8. Схема preparативной установки для получения наночастиц металлов и их оксидов: 1 — откачка; 2, 3 — емкости для получения и сбора частиц; 4 — лента транспортера; 5 — охладитель; 6 — труба подачи частиц; 7 — подача органического растворителя; 8 — испаритель; 9 — вакуумная камера; 10 — подача инертного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

При криохимическом и других методах получения наночастиц металлов исследователям приходится сталкиваться с проблемой, которую условно можно назвать «макро-микро». Суть ее сводится к тому, что в образцах, получаемых, например, в реакторах, предназначенных для спектральных исследований, мы имеем дело с наночастицами одного размера и с определенными химическими превращениями. Попытки же воспроизвести полученный результат с большими количествами вещества часто приводят к образованию частиц других размеров и иным химическим превращениям. Встречаются, естественно, и обратные случаи, когда проведение опыта на макроуровне не реализуется на наноразмере. Разрешение отмеченного противоречия — одна из интереснейших проблем химии, и особенно нанохимии.

## 2.5. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Существует много различных физических методов получения наночастиц металлов. Одним из основных является процесс, основанный на сочетании испарения металла в поток инертного газа с последующей конденсацией в камере, находящейся при определенной температуре. Различные варианты этого метода подробно проанализированы в работе [107]. К физическим способам синтеза наночастиц металлов принято относить методы, использующие низкотемпературную плазму, молекулярные пучки и газовое испарение [107], катодное распыление, ударные волны, электровзрыв [108], лазерную электродисперсию [109], сверхзвуковые струи, механическое диспергирование в его различных вариантах [6].

Подробное описание каждого из перечисленных выше методов рассмотрено в литературе. Мы приведем только схемы нескольких предложенных в конце XX в. установок для получения наночастиц с применением различных физических методов.

Оригинальная установка для получения высокопористых наночастиц металлов (рис. 10) описана в работе [110]. Установка использует замкнутый газовый цикл; частицы металла, например серебра, осаждаются на фильтре, с которого они стряхиваются пульсацией газа. В результате возможен практически непрерывный процесс получения достаточно крупных пористых частиц, образующихся при агрегации наночастиц.

В работе [111] описано устройство плазменного получения металл-полимерных композитов (рис. 11). В установке разделены зона плазменного получения наночастиц и зона их покрытия мономером. В зону разряда вместе с гелием вводятся предшественники из хлоридов, карбонилы, металлоорганических соединений. Образующиеся частицы несут заряд, который предохраняет их от столкновения и образования кластеров. С помощью этой установки получены покрытые полимером частицы оксидов, нитридов, сульфидов и карбидов металлов размером 5–20 нм.

Разработаны установки, использующие лазерное испарение для нанесения покрытий на различные частицы и комбинацию горения и химического осаждения [112]. Схема одной из таких установок приведена на рис. 12. Источником пламени служит смесь водорода и кислорода. При получении оксида титана в качестве предшественника использовали тетраэтоксид титана. С помощью гелия частицы  $TiO_2$  выносились из зоны образования и в виде порошка (20–70 нм) осаждались на холодной поверхности.

Рассмотренные выше физические методы получения наночастиц относятся к группе конденсационных. Наряду с ними

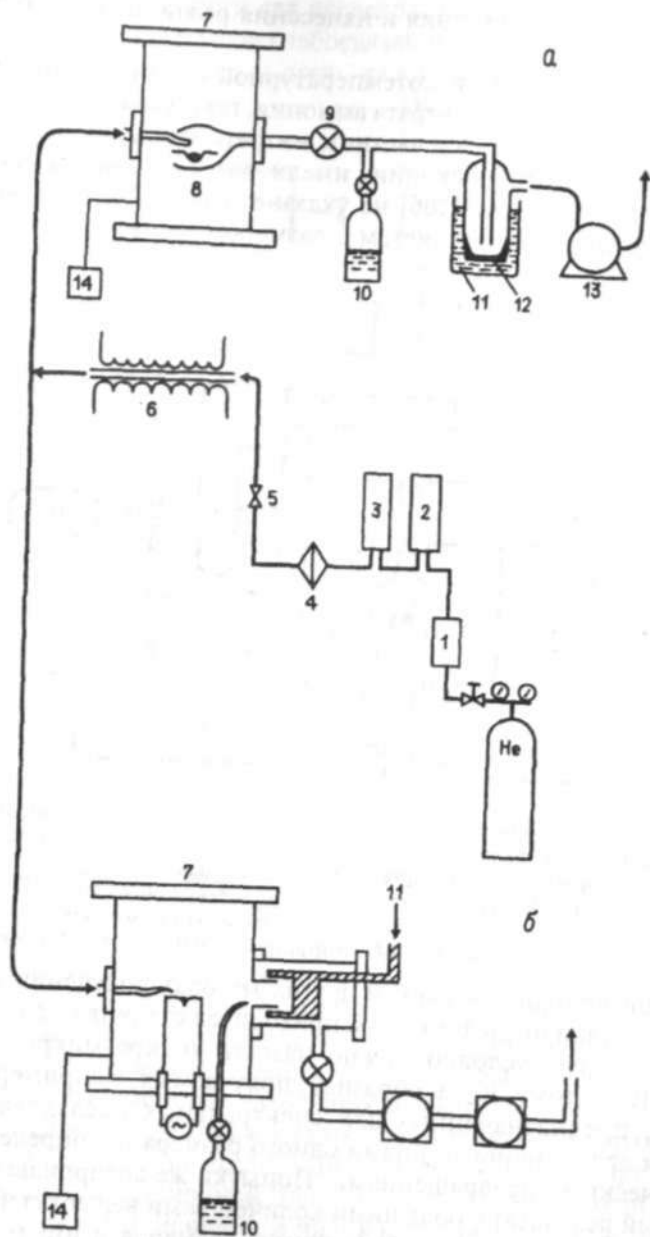


Рис. 9. Схема аэрозольной установки, сочетающей методы струи и криохимии [100]: а — при  $P > 0,5$  кПа, б — при  $P < 0,2$  кПа; 1 — реометр, 2 — осушительная колонка, 3 — восстановитель, 4 — фильтр, 5 — клапан, 6 — нагреватель, 7 — вакуумная камера, 8 — нагреватель, 9 — шариковый клапан, 10 — гексан, 11 — жидкий азот, 12 — матрица, 13 — вакуумный насос, 14 — вакуумметр [100]



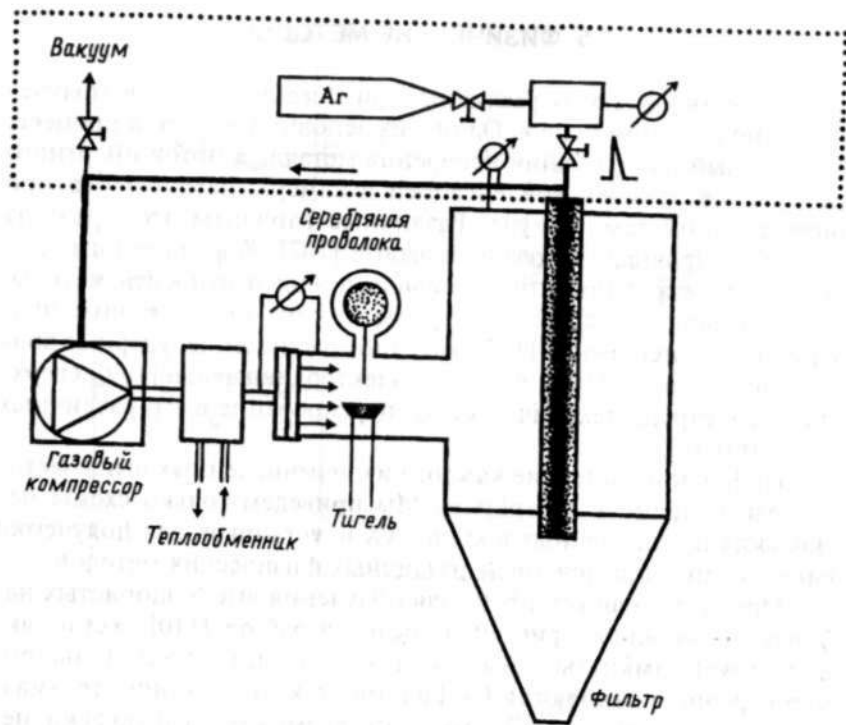


Рис. 10. Схема установки для непрерывного получения высокопористых металлов за счет агрегации металлических наночастиц [110]

большое распространение получили различные варианты механического диспергирования. Эти методы в некоторых аспектах перекликаются с химическими. Механохимическое диспергирование при получении наночастиц подробно рассмотрено в ряде специальных публикаций, которые проанализированы в монографии [6].

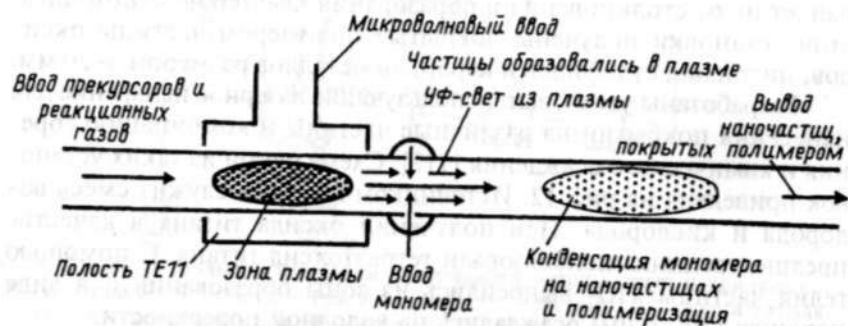


Рис. 11. Устройство для непрерывного получения наночастиц, покрытых полимером [111]

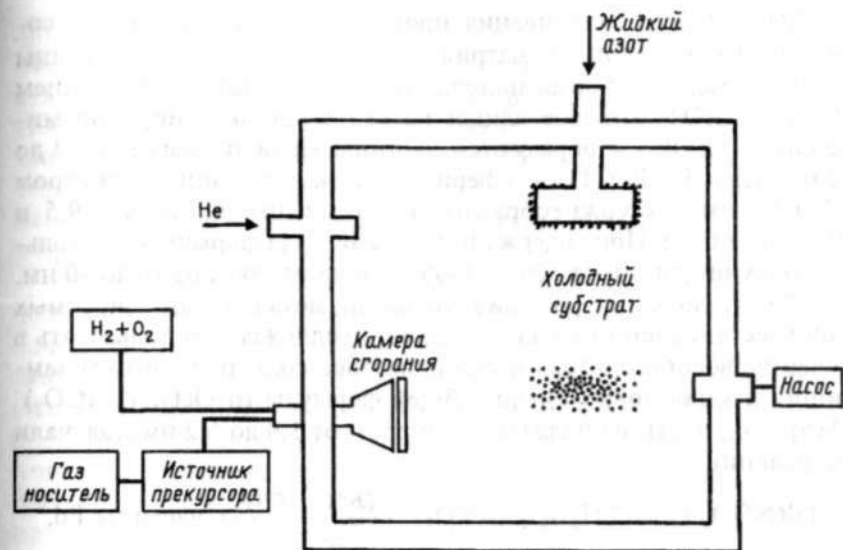


Рис. 12. Схема установки, комбинирующей процессы горения и химической конденсации в вакууме [112]

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

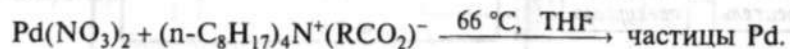
## 2.6. ЧАСТИЦЫ РАЗНОЙ ФОРМЫ И ПЛЕНКИ

В последнее время много внимания уделяется проблеме управления не только размерами, но и формой получаемых наночастиц металлов. Размер и форма их, как правило, обусловлены методом получения, однако важное значение имеет также соотношение скоростей процессов нуклеации и роста частиц. Каждый из этих процессов, в свою очередь, зависит от изменений таких условий реакции, как температура, природа и концентрация металла или лиганда, и от характера стабилизатора и восстановителя. Детально проблемы нуклеации и роста частиц рассмотрены в обзоре [113].

Для управления формой и размером наночастиц широко применяются микроэмульсии [114,115]. Наночастицы меди получали, используя функциональное ПАВ —  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ , которое служило источником частиц меди и стабилизатором капель воды. Смешивали водные капли микроэмульсии  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  и  $\text{Na}(\text{AOT})$  в изооктане с микроэмульсией  $\text{NaBH}_4$ , стабилизированной

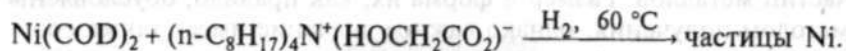
Na(AOT). После смешивания происходило восстановление солей меди борогидридом натрия и образовывались наночастицы меди. Размеры и форма наночастиц определяются отношением  $W = \text{H}_2\text{O} : \text{AOT}$ , которое влияет на структуру формируемой мицеллы. При  $W < 4$  образуются частицы меди размером от 1 до 12 нм, при  $5 < W < 11$  — сферические наночастицы диаметром 6,7 и 9,5 нм и стержнеобразные наночастицы диаметром 9,5 и длиной 22,6 нм. При содержании воды  $W > 11$  формируются только стержни длиной от 300 до 1500 нм и диаметром от 10 до 30 нм.

Для управления формой наночастиц металла, синтезируемых при восстановлении солей металлов, предложено использовать в качестве восстановителя и стабилизатора соли тетра-*n*-октиламмония и карбоновых кислот общей формулы  $(n\text{-Oct})_4\text{N}^+(\text{RCO}_2)^-$  [116]. Так, частицы палладия размером от 1,9 до 6,2 нм получали по реакции



Размеры и форму частиц определяли с помощью электронной микроскопии. Было обнаружено [116], что если анионом служит ацетат, дихлорацетат, пивалат или пируват, то в основном формируются сферические частицы. Однако если нитрат палладия в тех же условиях обрабатывается избытком  $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+(\text{HOCH}_2\text{CO}_2)^-$ , то наряду со сферическими частицами образуются частицы треугольной формы со средним размером 3,6 нм. Изменение формы авторы работы [116] связывали с наличием гидроксильной группы у аниона.

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



Так как никель в  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  находится в нуль-валентном состоянии, то глюколат может действовать только как стабилизатор, а восстановителем является водород, который восстанавливает COD до циклооктана. С помощью метода электронной микроскопии установлено, что в результате реакции образуются кристаллические частицы никеля со средним размером 4,5 нм, преимущественно треугольной формы. В контрольных опытах с использованием  $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+\text{Br}^-$  или  $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+\text{NO}_3^-$  как стабилизаторов формировались сферические частицы. Треугольная форма частиц была дополнительно подтверждена методом сканирующей туннельной микроскопии. Механизм влияния глико-

лата на форму получаемых частиц, вероятно, связан с селективной адсорбцией анионов на растущем нанокристалле, о чем можно судить по изменению спектров поглощения. Так, в процессе синтеза исчезает полоса  $1621 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащая растворенному гликолату, и появляется полоса  $1604 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к адсорбированному гликолату. По мнению авторов работы [116], изменения наблюдаемых *in situ* инфракрасных спектров согласуются с предложенным механизмом.

Образование сферических и цилиндрических наночастиц серебра обнаружили в процессе фотохимического восстановления солей серебра в присутствии полиакриловой кислоты [75, 117], дающей с  $\text{Ag}^+$  комплекс, при облучении которого и синтезируются наночастицы серебра. По данным методов электронной спектроскопии и седиментационного анализа, при фотовосстановлении комплекса получают сферические наночастицы серебра размером 1–2 нм. В присутствии модифицированной, например частично декарбоксилированной, кислоты помимо сферических частиц образуются наностержни длиной до 80 нм с характерным оптическим поглощением в области 500–800 нм. По-видимому, декарбоксилирование нарушает кооперативность процесса связывания кислоты с катионом серебра, уменьшает эффективность стабилизации сферических частиц и облегчает рост наностержней.

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

Оригинальный способ изменения эффективности стабилизатора полимера предложен в работе [118], авторы которой изучали влияние конформации поли-*N*-изопропилакриламида на форму наночастиц платины, образующихся при восстановлении  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  водородом. Этот полимер может изменять свою конформацию при изменении температуры. При  $T < 306 \text{ K}$  молекулы полимера гидрофильны и находятся в конформации набухшего клубка; в этом случае до 60% образующихся наночастиц платины имеют неправильную форму. При  $T > 306 \text{ K}$  цепи полимера гидрофобны и начинают коллапсировать. Стабилизирующая способность таких молекул снижается. Восстановление ионов платины происходит при  $T = 313 \text{ K}$  на наиболее активной грани растущего нанокристалла, и при этом преимущественно с выходом до 68%

образуются наночастицы кубической формы. На морфологию частиц влияет также соотношение концентраций соли платины и полимера в растворе, но в меньшей степени, чем температура.

Для управления формой и размером наночастиц серебра применяли метод импульсной соноэлектрохимии [118, 119], основанный на использовании ультразвука в электрохимии. С помощью ультразвука можно очищать и дегазировать поверхность электродов, ускорять массоперенос и увеличивать скорость реакции. Электролизом водных растворов  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$  были получены частицы серебра в виде сфер, стержней и дендритов. Частицы охарактеризованы методами электронной микроскопии, рентгенографии и электронной спектроскопии. Установлено, что их форма зависит от длительности импульса ультразвука и концентрации реагентов. Сферические частицы имели диаметр около 20 нм. Диаметр стержней составлял 10–20 нм. В некоторых случаях на их поверхности имелись выпуклости, которые могли развиваться в дендриты.

Интересный метод последовательного послойного осаждения тонких (100–300 нм) пленок, содержащих магнитные наночастицы, рассмотрен в работе [120]. Чередующиеся слои магнитных наночастиц, например  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , и полидиметилдиаллиламмонийбромида сначала осаждали на стеклянную пластину, покрытую парафином и ацетилцеллюлозой. При достижении желаемой толщины пленки слой целлюлозы отделяли и весь образец растворяли в ацетоне. Полученную таким образом суспензию можно наносить на любые пористые или твердые носители. Отмечено, что пленки, содержащие однородные магнитные наночастицы размером около 10 нм, могут быть использованы в компьютерных устройствах памяти [121].

В настоящее время контроль формы наночастиц считается одной из самых важных проблем нанохимии [122]. Синтез однородных сферических и стержнеобразных частиц железа предложен в работе [123]. Наночастицы получали термическим разложением пентакарбонила железа в присутствии стабилизирующих соединений. Сферические частицы имели размер 2 нм, они хорошо диспергировались в растворе и превращались в стержнеобразные частицы диаметром 2 и длиной 11 нм. Интересно, что при этом сферические частицы были аморфными, а стержнеобразные имели кубическую объемно-центрированную структуру  $\alpha$ -железа.

Различные подложки с нанесенными на них в глубоком вакууме пленками 4-меркаптобензойной кислоты были использованы для получения тонких гетерогенных пленок, включающих наночастицы золота, серебра и сульфида кадмия. Гетерогенные

пленки синтезировали последовательным погружением подложек в соответствующие растворы [124].

Изучение методом электронной микроскопии высокого разрешения стержнеобразных наночастиц золота, полученных электрохимическим методом и включенных в мицеллы, показало, что они растут вдоль оси {001}. При этом грань поверхности {100} стабильна, а грань {110} нестабильна и может превращаться в более стабильную грань [125].

Возможности структурных изменений в наночастицах платины, нанесенных на кремний, и микрокристаллическая структура индивидуальных наночастиц исследованы методом электронной микроскопии до и после нагревания в вакууме, в атмосфере водорода или кислорода [126]. Во всех случаях масса частиц не изменялась, но размеры составляющих их кристаллов увеличивались с ростом температуры. Было высказано предположение, что это может быть связано с поверхностным плавлением и самодиффузией частиц платины. Методом атомно-силовой микроскопии исследована адгезия наночастиц платины к диоксиду кремния. Показано, что наночастицы платины стабильны как в окислительных, так и в восстановительных условиях. Однако при нагревании изменяется кристалличность частиц и увеличивается адгезия платины к диоксиду кремния.

Контролируемое осаждение частиц серебра  $\text{Ag}_7^+$  и  $\text{Ag}_{19}^+$  на поверхность платины при разных температурах изучено в работе [127]. С применением сканирующей туннельной микроскопии установлено, что частица  $\text{Ag}_{19}^+$  при повышении температуры от 60 до 140 К превращается из трехмерной в двумерную структуру.

Наиболее распространенным способом получения нанопленок является осаждение из газовой фазы атомов металлов на поверхности различной природы. Формирование пленок на подложке начинается с неравномерных островков. Процесс зависит от температуры поверхности, интенсивности и скорости потока осаждаемого вещества. При низких температурах, когда диффузия атомов мала, образуются частицы небольшого размера, но с большой плотностью. Температура и связанная с ней подвижность частиц являются основным фактором, определяющим самоорганизацию и формирование поверхностных наноструктур из индивидуальных кластеров.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ\*

Размер и физико-химические свойства наночастиц тесно связаны и имеют определяющее значение при изучении химических превращений. При этом существуют некоторые различия в подходах к исследованию свойств частиц на поверхности и в объеме.

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

- ионизация фотонами и электронами с последующим анализом получаемых масс-спектров на квадрупольном или время-пролетном масс-спектрометре;

- атомное распыление и осуществление селекции по массам нейтральных кластеров;

- электронная просвечивающая микроскопия на сетках (информация о размере и форме частиц).

Для получения информации о частицах на поверхности используются:

- просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (информация о размере/форме частиц, их распределении и топологии);

- дифракция электронов (информация о размере, фазе — твердая/жидкая, о структуре и длине связи);

- сканирующая туннельная микроскопия (определение размера, формы частицы и внутренней структуры);

- адсорбция газов (информация о площади поверхности);

- фотоэлектронная спектроскопия (определение электронной структуры);

- электропроводность (информация о зоне проводимости, перколяции, топологии).

Для определения размера и некоторых свойств наночастиц в объеме или матрице также используются различные методы.

Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, электропроводность, а также дифракция электронов дают сведе-

ния о частицах в объеме, т.е. информацию, аналогичную получаемой для частиц на поверхности.

Для частиц в объеме используется и ряд других методов. Например, с помощью рентгенографии можно определять размер и внутреннюю структуру частиц.

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

### 3.1. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Микроскопия является основным методом определения размера наночастиц и поэтому рассматривается более подробно. При этом, как правило, используются электронная микроскопия, применяющая луч из пучка ускоренных электронов, и различные варианты зондовых микроскопов.

В электронной микроскопии, в свою очередь, имеется два основных направления:

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

- растровая сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

#### 3.1.1. Просвечивающая электронная микроскопия

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

\* При написании главы использованы работы [6, 26, 128–134].

Разрешение зависит от природы объекта и способа его подготовки. Обычно исследуют пленки толщиной 0,01 мкм, для увеличения контрастности применяют углеродные реплики. Современные ультрамикротомы позволяют делать срезы толщиной 10–100 нм. Металлы исследуют в виде тонкой фольги. С помощью просвечивающих микроскопов можно получать дифракционные картины, дающие информацию о кристалличности объекта.

### 3.1.2. Сканирующая электронная микроскопия

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

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

Любое из перечисленных излучений может регистрироваться и преобразовываться в электрические сигналы. Полученные сигналы усиливаются и подаются на электронно-лучевую трубку. Аналогичная ситуация имеет место в кинескопе телевизора. На экране формируется изображение, которое фотографируют. Основное достоинство метода — высокая информативность, а существенный недостаток — большая длительность процесса. Высокая разрешающая способность реализуется лишь при малых скоростях развертки. Метод обычно применяется для частиц размером больше 5 нм. Проблема связана с ограничивающей применением толщиной образца. Для электронов с энергией 100 кэВ толщина образца составляет около 50 нм. Чтобы предотвратить разрушение образцов, используют специальные приемы их приготовления. Кроме того, всегда приходится иметь в виду возможность лучевой нагрузки на образцы, например может происходить агрегация частиц под лучом.

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

В 80-х гг. XX столетия в электронной микроскопии произошел мощный прорыв. Были созданы микроскопы с компьютер-

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

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

### 3.2. ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

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

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

После установления баланса начинается сканирование. Зонд движется строка за строкой над определенным участком поверхности заданной площади, которая определяется числом строк-сканов, их длиной и расстоянием между строками. Движение осуществляется с помощью пьезоманипулятора. Изменение его размеров под влиянием приложенной разности потенциалов перемещает образец в трех направлениях (рис. 13).

Рассмотрим кратко общие принципы работы зондовых микроскопов. Все сканирующие зондовые микроскопы характеризуются

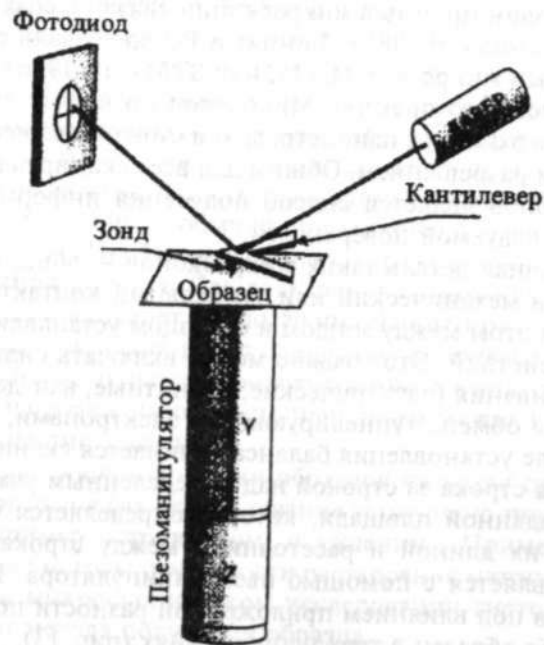
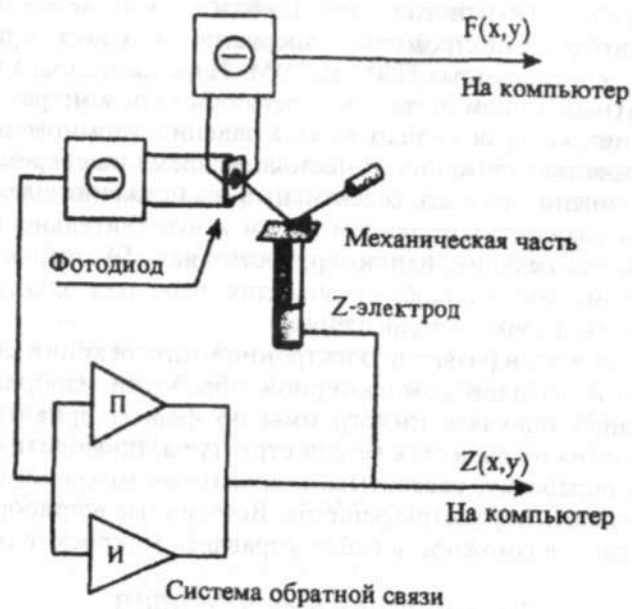


Рис. 13. Общая схема работы зондового микроскопа [131] (вверху) и механическая часть атомно-силового микроскопа (внизу)

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

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

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

Принцип измерения функции  $\Phi(X, Y)$  при осуществлении режима  $A = \text{const}$  применяется в различных зондовых микроскопах. Имеются в виду такие их модификации, как магнитно-силовой микроскоп, работа которого основана на измерении сил между намагниченным зондом и поверхностью, обладающей магнитными свойствами; микроскоп ближнего поля, использующий детектирование электромагнитного поля, проходящего через

миниатюрную диафрагму, расположенную в ближней зоне источника; электростатический силовой микроскоп, где с образцом взаимодействует проводящий заряженный зонд [131]. Во всех этих микроскопах анализ соответствующего взаимодействия осуществляется при поддержании постоянным зазора между зондом и образцом по схемам режима контакта или прерывистого контакта.

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

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

В АСМ возможен и режим прерывистого контакта. При этом используют дополнительный пьезоманипулятор, возбуждающий вынужденные колебания лезера. Силы взаимодействия зонда и образца, их физическая природа и характер сложны. Они определяются поверхностными и геометрическими свойствами материалов зонда и образца, свойствами среды, в которой ведется исследование. Например, при работе с полипараксилиленовыми пленками зонд вязнет в них. Давления зонда велики, достигают порядка  $10^9$  Па и могут превышать пределы прочности многих материалов. Для подложек обычно используют слюду и графит. Эти материалы легко слоятся и имеют гладкие поверхности. АСМ позволяют вести неразрушающие исследования. Это связано с тем, что локальное давление распределяется по трем направлениям, а время воздействия мало — порядка  $10^{-5}$  с. Однако иссле-

дователи стремятся уменьшить величины сил взаимодействия зонд-образец, что является актуальной проблемой. Возможные решения связаны с выбором адекватной среды исследования и использованием режима прерывистого контакта. В настоящее время многие отмечают, что в зондовой микроскопии проблем оказалось больше, чем предполагалось.

### 3.3. ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

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

#### 3.3.1. Рентгенография

Взаимодействие рентгеновских лучей с кристаллами, частицами металлов, молекулами ведет к их рассеиванию. Из начального пучка лучей с длиной волны  $\lambda \sim 0,5-5 \text{ \AA}$  возникают вторичные лучи с той же длиной волны, направление и интенсивность которых связаны со строением рассеивающего объекта. Интенсивность дифрагированного луча зависит также от размеров и формы объекта. Поликристаллические частицы приводят к возникновению конусов вторичных лучей, каждый конус соответствует определенному семейству кристаллических плоскостей. Если кристаллики малы и их много, то конус будет сплошным, что и дает неравномерно зачерненное кольцо.

Кристалл является природной дифракционной решеткой, обладающей строгой периодичностью. Кристаллы для исследований должны иметь размеры около 0,1 мм и обладать совершенной структурой. Для установления структуры средней сложности, имеющей 50–100 атомов в элементарной ячейке, измеряют интенсивности сотен и даже тысяч дифракционных отражений. Этот процесс осуществляют, используя микроденситометры и дифрактометры, управляемые ЭВМ. Ранее на подобные операции требовались месяцы, а сейчас это можно сделать за 1 день.

Исследуя аморфные материалы и не до конца упорядоченные частицы в поликристаллах, с помощью рентгенографии

можно определять фазовый состав, размеры и ориентацию зерен (текстуру).

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

Определение атомной структуры, включающее размер, форму, отнесение к группе симметрии, представляет собой сложный анализ и трудоемкую математическую обработку всех интенсивностей дифракционных отражений. Рентгенография материалов — это область исследований на основе рентгеновских дифракционных методов равновесных и неравновесных состояний материалов, фазового состава, фазовых диаграмм, остаточных напряжений и т.д.

### 3.3.2. Дифракция нейтронов

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

## 3.4. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

### 3.4.1. Расширенная адсорбция рентгеновских лучей

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

### 3.4.2. Рентгенофлюоресцентная спектроскопия

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

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

### 3.4.3. Масс-спектрометрия

Метод использует разделение ионизированных частиц по их массам на основе взаимодействия магнитных и электрических полей. В динамических приборах анализируют разные времена пролета ионами определенного расстояния. В квадрупольном масс-спектрометре разделение ионов осуществляется в поперечном электрическом поле, которое создается квадрупольным конденсатором, состоящим из 4 стержней, расположенных симметрично относительно центральной оси. Во время пролета масс-спектрометре ионы вводятся в виде ионного пакета через сетку в анализатор и «дрейфуют» вдоль анализатора к коллектору так, что тяжелые ионы ( $m_1$ ) отстают от легких ( $m_2$ ). Идет расслоение пакета, обусловленное тем, что в исходном пакете энергия всех ионов одинакова, а их скорости и, следовательно, времена пролета  $t$  анализатора обратно пропорциональны квадратному корню из массы:  $t = L(m/2v)^{1/2}$ , где  $v$  — ускоряющий потенциал,  $L$  — длина анализатора.

### 3.4.4. Фотоэлектронная спектроскопия

Метод основан на измерении энергии спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии. Анализируется испускание электронов твердыми телами под действием фотонов.



По Эйнштейну, сумма энергии связи вылетающего электрона (работа выхода) и его кинетической энергии равна энергии падающего фотона.

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

В металлах имеет место сильное отражение фотонов и большое взаимодействие с электронами проводимости. Квантовый выход мал ( $=e/I$  фотон), что осложняет использование метода.

### 3.5. СРАВНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТОВ

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

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

В заключение отметим некоторые проблемы анализа малых кластеров и наночастиц металлов. Одна из них связана с воспроизводимостью размеров частиц, получаемых разными методами на микро- и макроуровнях (частично этот вопрос уже затрагивался ранее).

При исследовании наночастиц сложности возникают при одновременном использовании нескольких методов анализа. Решение этой проблемы особенно важно для нанохимии. Для большинства химических превращений с участием частиц размером около 1 нм, т.е. содержащих до 10 атомов, трудно установить стехиометрическое уравнение реакции. Это связано с тем, что большинство таких реакций осуществляется в неравновесных условиях и практически невозможно проследить за изменениями

концентраций и составов начальных и конечных продуктов. Методы исследования состава, размера, свойств наночастиц нуждаются в дальнейшем развитии и совершенствовании.

Таблица 3

Сравнительный анализ спектральных методов

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

Трудности, возникающие при исследовании высокоактивных частиц с небольшим числом атомов, в настоящее время преодолеваются с помощью различных теоретических методов. Электронные структуры кластеров металлов анализируются в основном двумя неэмпирическими методами: функционала плотности и конфигурационных взаимодействий Хартри–Фока. Первый метод дает информацию об основном состоянии нейтральных и заряженных частиц, но плохо описывает возбужденные состояния. Метод Хартри–Фока дает информацию об основном и возбужденном состояниях нейтральных и заряженных частиц. Однако оптимальная геометрия кластера может быть определена только для небольших частиц, расчеты же многоэлектронных кластеров требуют гораздо большего компьютерного времени [135].

Для анализа металлов с сильно делокализованными валентными электронами применяют модель электронной оболочки, которая предполагает, что валентные электроны каждого атома в частице становятся свободными и находятся на границах кластера. Для сферических частиц закрытые оболочки имеют место при числе электронов  $n = 2, 8, 18, 20, 34, 40...$  Для кластеров щелочных металлов частицы с подобным электронным состоянием называют «магическими». Модель оболочки не принимает во внимание, что заряд ядра атомов имеет место в модели желе, которая рассматривает положительные заряды атомов размазанными по

гомогенному основанию, что не учитывает свойств, связанных с атомной структурой кластера. Частицы с закрытыми электронными оболочками имеют сферическую форму, а оболочки открытых кластеров деформированы, что влияет на энергию оболочки и принимается во внимание в неэмпирических квантово-механических расчетах [135].

Таким образом, для исследования индивидуальных наночастиц в газовой фазе и в объеме наноструктур используют самые различные методы. Однако для более всестороннего исследования наночастиц металлов, имеющих высокую активность и способных изменять ее в зависимости от кинетических и термодинамических условий, необходимо развитие новых методов. При этом они должны не только измерять, но и детально проследить изменения свойств наночастиц в процессе их образования, последующей самоорганизации и изготовления на их основе функционирующих нанотехнологических устройств.

## КРИОХИМИЯ АТОМОВ И НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Реакции паров металлов при низких температурах впервые осуществлены в 1928 г. Н.Н. Семеновым. В процессе конденсации паров кадмия и серы на поверхность, охлажденную жидким воздухом, авторы работы [136] наблюдали периодическую реакцию, распространяющуюся от центра сконденсированной пленки. Прореагировавшие вещества образовывали зоны concentрических колец.

В конце 50-х гг. XX в. пары натрия, калия и магния использовали для инициирования низкотемпературной полимеризации. Наиболее активным оказался магний. Сококонденсаты паров магния с акрилонитрилом, метилакрилатом, акриламидом и рядом других мономеров полимеризовались в твердой фазе при низких температурах с высокими скоростями. Результаты этих исследований обобщены в работе [137].

Наши работы по низкотемпературным сококонденсатам паров металлов с различными лигандами начались в конце 70-х гг. и вполне естественно, что их постановка опиралась на предшествующий опыт [96, 105]. В результате проведенных исследований сформировалось и активно развивается новое направление — криохимия наноразмерных частиц металлов, или крионанохимия [13, 138, 139].

### 4.1. РЕАКЦИИ ЧАСТИЦ МАГНИЯ

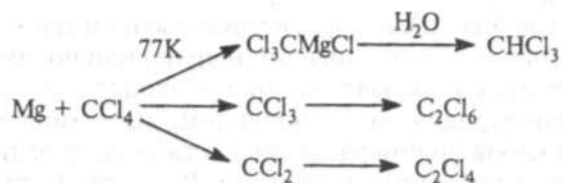
Выбор магния основывался на уже имевшемся опыте работы по сококонденсации паров магния с акрилонитрилом и их исследованием методом ЭПР [140].

Новые и необычные результаты получены в реакциях атомов, кластеров и наночастиц магния с полигалогенметанами при низких и сверхнизких температурах. Отсутствие реакции магния с четыреххлористым углеродом в растворах обычно приводится

как пример того, что полигалогенуглеводороды не образуют реагентов Гриньяра. Совершенно другая ситуация имеет место при низких температурах. Четыреххлористый углерод обладает определенной «жесткостью» и при низких температурах в отдельных случаях может использоваться в качестве матрицы [141, 142]. В связи с этим в соконденсатах магния и четыреххлористого углерода при 77 К в избытке последнего образование больших агрегатов магния скорее всего не имеет места. Более вероятно стабилизация малых кластеров.

#### 4.1.1. Реакции Гриньяра

Исследование низкотемпературных соконденсатов магния с четыреххлористым углеродом методами ИК-спектроскопии позволило при 77 К обнаружить образование реагента Гриньяра, т.е. внедрение атома магния по связи углерод-хлор, образование трихлорметильного радикала и дихлоркарбена [143–146]. В результате была предложена схема параллельных конкурирующих реакций:



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

При температуре жидкого азота в одну стадию осуществлено получение реагента Гриньяра с фторбензолом [147]. В растворах такой процесс идет с трудом и осуществляется в две стадии [148]. Исследование взаимодействия магния с галогенбензолами  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , методом ЭПР привело к обнаружению радикалов, возникающих при отрыве магнием галогена. Спектры ЭПР приведены на рис. 14, из которого видно, что для бромбензола наблюдается достаточно хорошее разрешение спектра, а для фторбензола — только синглет, который был отнесен к образованию ион-радикальной пары [149]. Четко выраженные алкильные ра-

дикалы наблюдались при взаимодействии магния с хлоруглеводородами.

Вопрос об участии в образовании реагента Гриньяра радикалов или ион-радикальных пар был решен при исследовании влияния температуры на кинетику реакции. На рис. 15, а приведено изменение интенсивности сигнала ЭПР алкильных радикалов (кривая 1) и ион-радикальных пар (кривая 2) в твердом соконденсате магния с *n*-октилхлоридом при разных температурах и времени. Видно, что относительная интенсивность сигнала алкильных радикалов непрерывно уменьшается с повышением температуры и при  $T = 123$  К радикалы погибают. Концентрация ион-радикальных пар увеличивается с ростом температуры, при  $T = 123$  К она достигает максимума, а затем снижается.

Имеет место корреляция между изменением выхода реагента Гриньяра (рис. 15, б) и концентрацией ион-радикальных пар (рис. 15, а). Полученные экспериментальные данные указывают на то, что в образовании реагента Гриньяра участвуют ион-радикальные пары, а не свободные ра-

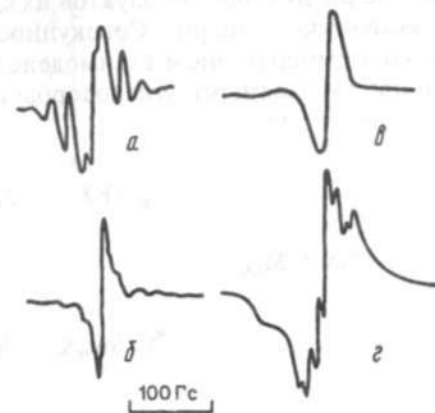


Рис. 14. Спектры ЭПР в системе магний-галогенпроизводные: а — *n*-хлорпентан, б — *n*-фтороктан, в — фторбензол, г — бромбензол

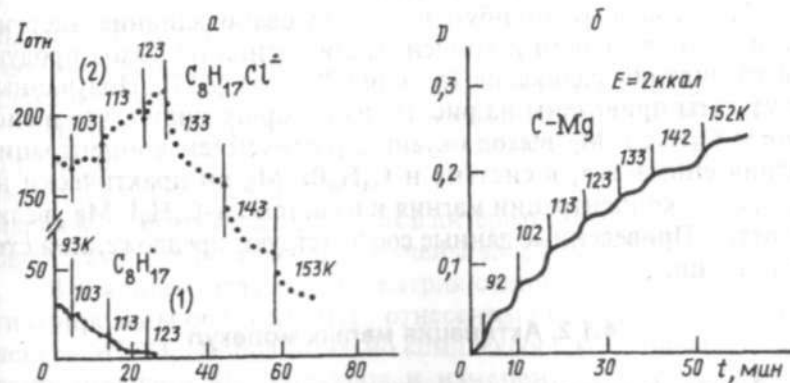
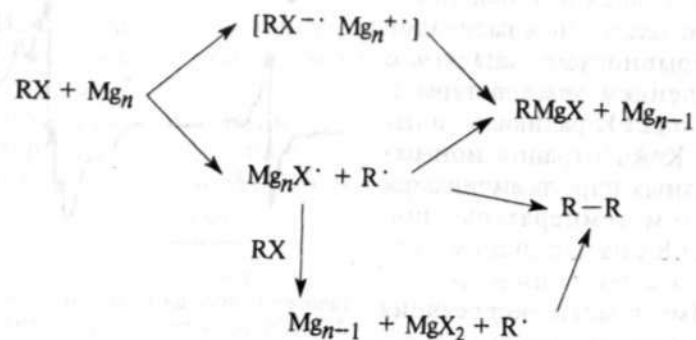


Рис. 15. Кинетика реакций в системе магний-хлороктан: а — изменение интенсивности сигнала ЭПР алкильных радикалов (кривая 1) и ион-радикальных пар (кривая 2); б — изменение оптической плотности  $D$  ( $\nu = 555 \text{ см}^{-1}$ ), отражающее образование связи C-Mg

радикалы [145,149]. Возможно, что и радикалы участвуют в образовании реагента Гриньяра. Такие механизмы неоднократно предполагались в литературе. В условиях низких температур с введением металла по связи углерод-галоген конкурирует реакция отрыва галогена атомом металла. Для соединений со слабой связью углерод-галоген это йодиды и бромиды, доминирует образование радикалов и продуктов их сдвоявания, т.е. в системе имеет место реакция Вюрца. Совокупность результатов, полученных при низкотемпературном взаимодействии частиц магния с алкил- и арилпроизводными углеводородов, позволила предложить следующую схему:



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

На примере галогенбутанов исследовано влияние энергии связи углерод-галоген и концентрации магния на выход продуктов сдвоявания радикалов (реакция Вюрца) [150]. Полученные результаты приведены на рис. 16, из которого видно, что в системе  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl-Mg}$  выход октана с увеличением концентрации магния снижается, в системе  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br-Mg}$  он практически не зависит от концентрации магния и в системе  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I-Mg}$  увеличивается. Приведенные данные соответствуют предложенной схеме реакции.

#### 4.1.2. Активация малых молекул

Легкое осуществление в низкотемпературных соконденсатах таких необычных реакций, как получение реагентов Гриньяра с четыреххлористым углеродом и фтористым бензолом с участием наночастиц металла, указывало на наличие в подобных системах

запасенной энергии. Подобная энергия могла аккумулироваться в форме стабилизированных агрегатов металлов или их метастабильных комплексов с органическими либо неорганическими лигандами. Представляло интерес реализовать запасенную в конденсатах энергию для активации малоактивных молекул, например диоксида углерода. Выбор диоксида углерода для исследования связан с тем, что с его участием осуществлено практически небольшое число реакций. Это синтез мочевины, карбоната натрия, углекислого аммония. Для активации  $\text{CO}_2$  перспективно ее связывание в комплексы, особенно с наночастицами металлов при низких температурах.

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

Низкотемпературные реакции двуокиси углерода с частицами магния, кальция и самария в совместных конденсатах в интервале температур 4,2–293 К были нами осуществлены и изучены впервые [145, 151, 152].

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

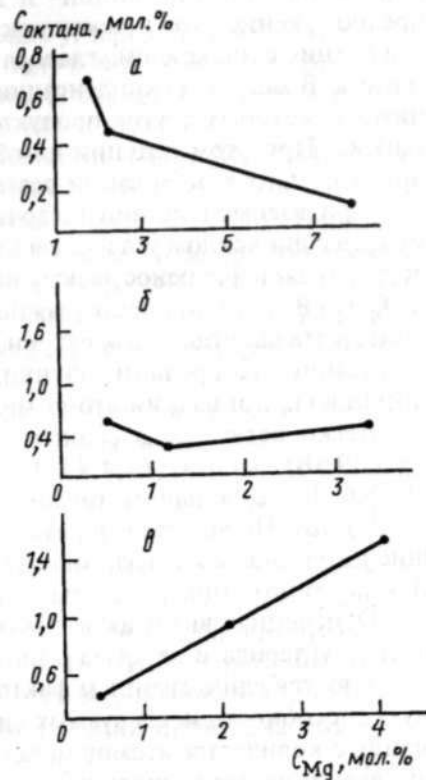


Рис. 16. Зависимость выхода  $n$ -октана  $C$  (мол.%) от концентрации магния и прочности связи  $\text{C-X}$ , где  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ :  $a$  —  $n$ -бутилхлорид,  $b$  —  $n$ -бутилбромид,  $v$  —  $n$ -бутилйодид

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

При взаимодействии щелочных и щелочно-земельных элементов с диоксидом углерода в низкотемпературных конденсатах осуществляется перенос электрона и образование соединений типа  $M^+CO_2^-$ . В этом процессе важное значение имеет способность атома металла отдавать электрон, определяемая его потенциалом ионизации. Корреляция функциональной способности  $CO_2$  и потенциала ионизации атома металла действительно имеет место. Легко вступают в реакцию литий (потенциал ионизации  $I = 5,39$  эВ), калий ( $I = 4,34$  эВ), натрий ( $I = 5,14$  эВ), самарий ( $I = 5,6$  эВ), с большим трудом — магний ( $I = 7,6$  эВ), кальций ( $I = 6,1$  эВ). Не вступают в реакцию кадмий, цинк и ртуть, имеющие потенциалы ионизации соответственно 8,49; 9,39 и 10,44 эВ. Данные о потенциалах взяты из справочника [153].

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

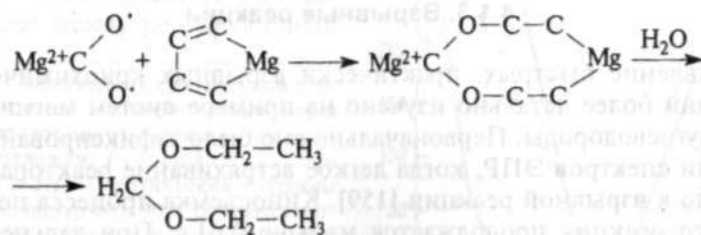
Особенности криохимических реакций, обусловленные размерными эффектами, позволяют рассматривать низкотемпературные соконденсаты как системы, аккумулирующие и запаасающие энергию. При этом в качестве аккумуляторов энергии особенно интересны многокомпонентные системы, содержащие наночастицы металлов. В этом случае к энергии, связанной с метастабильным состоянием, дефектами, геометрическими размерами образца, участвующих в реакции частиц, может добавиться энергия сопряженных процессов. Суть подобных явлений состоит в

том, что если двухкомпонентная и трехкомпонентная системы имеют один общий реагент, то, например, двухкомпонентная может быть относительно стабильна, а трехкомпонентная — обладать большой активностью.

Изучено взаимодействие оксида углерода с этиленом в присутствии магния [154]. Образцы получали совместной конденсацией паров реагентов на поверхность, охлаждаемую жидким азотом. Использовали соотношения  $Mg : CO_2 : C_2H_4 = 1 : 5 : 50$ . Для сравнения исследовали соконденсаты  $Mg-CO_2$  и  $Mg-C_2H_4$  состава от 1 : 5 до 1 : 50. Продукты реакции после их гидролиза парами воды анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Сококонденсат магния с этиленом по ИК-спектрам практически не отличается от чистого этилена. В спектре ЭПР был обнаружен сигнал с g-фактором  $1,9988 \pm 0,0005$  и полушириной 7 Гс. Интенсивность сигнала убывает при нагревании образца до 95 К и затем исчезает.

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

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



Образование в низкотемпературных соконденсатах соединений магния с димером этилена описано в работе [155]. В пленках толщиной менее 10 мкм в условиях медленного нагрева реакцию не удалось осуществить из-за испарения этилена.

При температуре 80 К реакция происходит и в системе  $Li-CO_2-C_2H_4$  при соотношении реагентов 1 : 20 : 10. Присутствие следов воды способствует реакции. По данным ИК-спектров, возможным продуктом реакции является пропионат лития [156]. При

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

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

\* Скорость соконденсации  $2 \cdot 10^{16}$  мол./( $\text{с} \cdot \text{см}^2$ ), сила удара  $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$  Дж.

замене лития на натрий и калий было найдено, что они реагируют только с диоксидом углерода. Ввести в реакцию этилен не удалось. Реакция не осуществлялась и в присутствии паров воды. В тройных соконденсатах диоксида углерода с самарием и серебром после нагрева до 293 К в ИК-спектрах обнаружено слабое поглощение новых продуктов, которые не были идентифицированы.

Полученные криохимически частицы магния, цинка и олова использованы для осуществления деструкции четыреххлористого углерода в воде [157]. Продукты реакции анализировали с применением хромато-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и хроматографии. Активность частиц металлов, полученных криохимически, сопоставлялась с частицами, синтезированными другими методами. Криочастицы обладали самой высокой активностью. Высказано предположение, что деструкция  $\text{CCl}_4$  идет через промежуточные соединения внедрения металлов по связи C-Cl, которые легко взаимодействуют с водой. С частицами металла по аналогичной схеме реагируют  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CHCl}_3$ . Конечным продуктом являются углеводороды. Высокая активность криочастиц цинка была подтверждена и методом атомно-силовой микроскопии [158].

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

#### 4.1.3. Взрывные реакции

Явление быстрых, практически взрывных криохимических реакций более детально изучено на примере систем магний-галогенуглеводороды. Первоначально оно было зафиксировано при снятии спектров ЭПР, когда легкое встряхивание реактора приводило к взрывной реакции [159]. Киносъемка процесса показала, что реакция продолжается меньше 0,01 с. При дальнейших исследованиях с разными галогенпроизводными стало очевидно, что реакция зависит от толщины пленки соконденсата магния с галогенуглеводородом [160, 161]. Полученные результаты представлены в табл. 4. Процесс инициировали ударом иглы.

Детальное исследование пленок соконденсатов магния и дихлорэтана позволило уточнить механизм быстрых взрывных реакций с участием магния [162]. Взрывная реакция между магнием и дихлорэтаном имеет место, как видно из рис. 17, при некото-

рой критической толщине  $L_{\text{кр}}$  (4 мкм). Превращение достигает практически 100%. Реакция сопровождается выделением тепла, газа и механическим разрушением пленки. Критическая толщина зависит от соотношения реагентов и температуры поверхности, на которую осуществляется конденсация. Влияние содержания магния на среднюю критическую толщину  $L_{\text{кр}}$  при температуре 80 К приведено ниже:

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

Из этих данных видно, что увеличение содержания магния в 3 раза уменьшает величину  $L_{\text{кр}}$  более чем в 6 раз. Критическая толщина имеет минимум, соответствующий композиции магний-дихлорэтан с эквимолярным соотношением 1 : 1. Увеличение температуры поверхности сужает область взрыва. Важно отметить, что исходное состояние образца аморфное, конечное — кристаллическое и реакция может проходить частично, не затрагивая всю пленку. Определенное взаимодействие между реагирующими

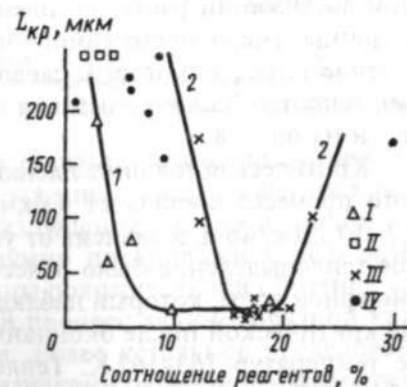


Рис. 17. Зависимость критической толщины пленки соконденсата магния и 1,2-дихлорэтана от состава и температуры подложки: 1 — при 80 К, 2 — при 90 К; I и III — критические толщины для температур 80 и 90 К соответственно; II и IV — предельные толщины, при которых не было зарегистрировано взрывной реакции,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

и не реагирующими частями образца имеет место, образуются самораспространяющиеся волны, и внутренняя энергия механических напряжений инициирует взрыв. Вероятность быстрой реакции уменьшается с увеличением температуры поверхности, что наряду с отсутствием предвзрывных разогревов позволяет исключить

из рассмотрения механизм теплового взрыва. Взрыв становится маловероятным при уменьшении скорости конденсации. Взрывы не наблюдались и при температуре 110 К. Для рассматриваемого явления развита модель, основанная на предположении, что в процессе формирования пленки конденсата возникают внутренние механические напряжения, ведущие к пластической деформации и образованию трещин, когда толщина пленки достигает определенного критического значения. Пластическая деформация ведет к увеличению молекулярной подвижности и ускорению химических взаимодействий или кристаллизации.

Изучать процессы, происходящие в низкотемпературных пленочных конденсатах, позволяют калориметрические методы. Описана конструкция оригинального тонкопленочного низкотемпературного дифференциального сканирующего калориметра для исследования конденсатов паров реагентов на подложке с температурой 80–300 К [163]. Прибор использован для получения калориметрических кривых конденсатов бутанола-1 и воды. На примере конденсатов воды обнаружен ранее не наблюдавшийся эффект самопроизвольной кристаллизации аморфного конденсата воды в процессе его формирования при достижении пленкой определенной толщины [164, 165]. Образцы аморфной воды с толщиной пленки приблизительно 0,5 мкм получали конденсацией паров воды на медную пластину калориметра в режиме молекулярного пучка при температуре 80 К. Скорость конденсации изменялась в пределах  $6 \cdot 10^{14}$ – $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> (0,01–1 мкмоль/мин). При достижении растущей пленкой определенной критической толщины имело место самопроизвольное кратковременное выделение тепла, за которым следовало резкое понижение выделения теплоты. Характерный вид калориметрической кривой приведен на рис. 18.

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

Выше уже отмечалось, что быстрые, взрывные реакции при достижении критических (размерных) толщин могут инициироваться возникающими в процессе формирования образца механическими напряжениями. Конденсат воды был исследован на криотензометрической установке, описанной в работе [160]. Ус-

ловия получения образцов в калориметрической и криотензометрической установках были сопоставимы. Найдено, что при достижении пленкой критической толщины происходит скачкообразное уменьшение напряжения от 11 до 1 мПа и визуально наблюдается возникновение сети трещин.

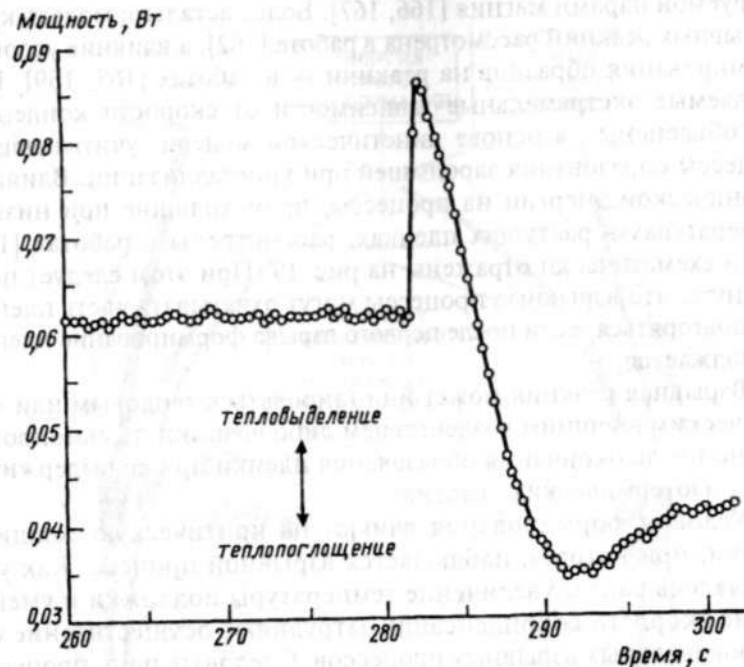


Рис. 18. Зависимость мощности тепловых эффектов от времени при формировании конденсата воды (область протекания быстрого процесса, скорость конденсации 0,9 мкм/мин, температура подложки 80 К, критическая толщина 4 мкм)

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

Разрушение пленки, химическая реакция или кристаллизация связаны положительной обратной связью и генерируют автоволно-

вые взрывные химические реакции или процессы кристаллизации во время формирования пленки соконденсата. Особенности, аналогичные рассмотренным для системы магний-дихлорэтан, обнаружены для реакций ацетилхлорида с диэтиламином и циклопентадиена с  $TiCl_4$ , а также для реакций полимеризации, инициируемой парами магния [166, 167]. Более детально модель криовзрывных реакций рассмотрена в работе [162], а влияние условий формирования образцов на реакции — в работах [168, 169]. Наблюдаемые экстремальные зависимости от скорости конденсации объяснены на основе кинетической модели, учитывающей процессы образования зародышей при кристаллизации. Влияние механической энергии на процессы, происходящие при низких температурах в растущих пленках, рассмотрены в работах [161, 170] и схематически отражены на рис. 19. При этом следует подчеркнуть, что взрывные процессы могут охватывать часть пленки или повторяться, если после первого взрыва формирование пленки продолжается.

Взрывная реакция может инициироваться тепловым или механическим внешним воздействием либо возникнуть самопроизвольно после окончания образования пленки при ее выдерживании в изотермических условиях.

Условия формирования влияют на критическую толщину пленки, при которой наблюдается взрывной процесс. Как уже отмечалось ранее, увеличение температуры подложки и уменьшение скорости соконденсации затрудняют осуществление самопроизвольных взрывных процессов. Следовательно, процессы формирования и изменения структуры соконденсатов при низких температурах, а также размер участвующих в процессе частиц имеют определяющее значение по отношению к конкретным химическим механизмам. В формирующихся пленках процессы могут инициироваться трещинами после достижения предела прочности. Таким образом, в низкотемпературных реакциях тесно переплетаются физические и химические процессы.

#### 4.2. СЕРЕБРО И ДРУГИЕ МЕТАЛЛЫ

В процессе низкотемпературной соконденсации в условиях кинетического контроля возможно образование метастабильных пористых кристаллов, в которые могут включаться другие вещества определенного размера и формы. Осуществление химических реакций в подобных системах открывает новые возможности для управления реакционной способностью в условиях структур-

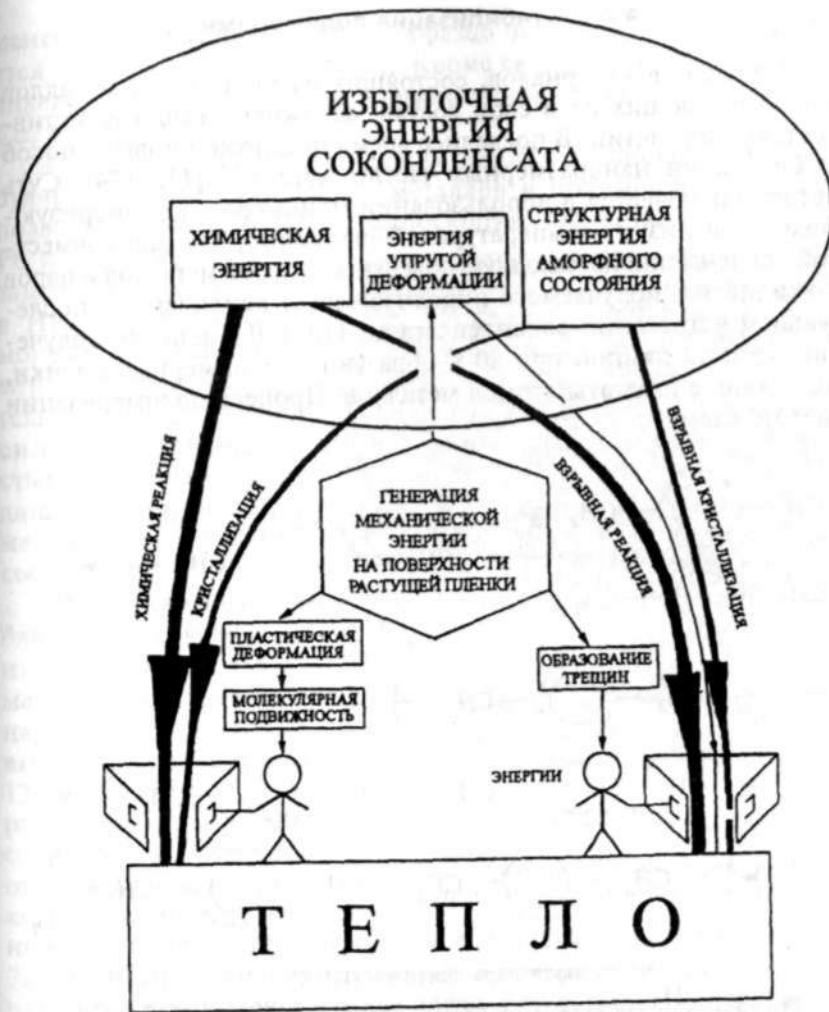


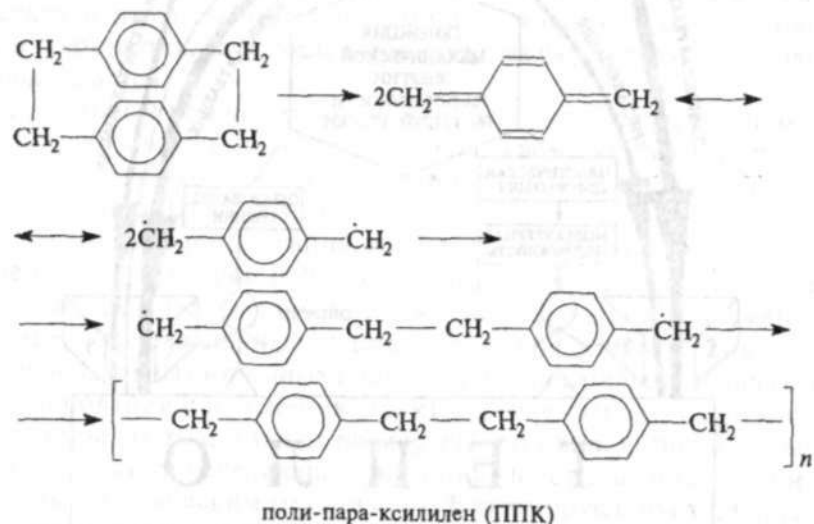
Рис. 19. Генерация механической энергии в растущем соконденсате и процессы, сопровождающие это явление

ной упорядоченности. Так, модификация структуры янтарного ангидрида при низкотемпературной соконденсации изменила его селективность в реакции с 1,2-диаминопропаном [170]. Аналогичный подход применен для получения металлсодержащих полимеров. С использованием метода низкотемпературной конденсации на основе систем акриламил-калий был получен полимер со слоистым характером упаковки полимерных цепей (расстояние между слоями 11,2 Å) [171]. Полимер обладал сорбционной способностью по отношению к спиртам.



#### 4.2.1. Стабилизация полимерами

Получение материалов, состоящих из наночастиц металлов или включающих их в свой состав, осложнено высокой активностью этих частиц. В последнее время предложен новый способ стабилизации наноразмерных частиц металлов [172–174]. Суть метода заключается в использовании мономеров, полимеризующихся при низких температурах. Обнаружено, что при совместной конденсации на холодную поверхность паров металлов и паров *p*-ксилилена, получаемого пиролизом ди-*p*-ксилилена, и последующем нагревании соконденсата до 110–130 К или его облучении ртутной лампой при 80 К образуются полимерные пленки, содержащие агрегаты атомов металлов. Процесс полимеризации идет по схеме



Полимер включает и стабилизирует кластеры металла. Пленки поли-пара-ксилилена с включенными частицами металла могут быть извлечены из реакционного сосуда для дальнейших исследований. Образцы были изучены методами электронной микроскопии. Одна из полученных фотографий для кластеров свинца приведена на рис. 20, из нее видно, что частицы имеют глобулярный характер.

На рис. 21 дана гистограмма, показывающая, что размер частиц распределяется в ряду 2–8 нм. Средний вычисленный диаметр составляет 5,5 нм. Условия получения поли-*p*-ксилиленовых пленок и средний диаметр частиц приведены в табл. 5. Данные таблицы позволяют сделать вывод, что достаточно широкое из-

менение содержания свинца в образце практически не сказывается на среднем размере частиц. Кроме свинца, в поли-пара-ксилиленовых пленках стабилизированы наноразмерные частицы Zn, Cd, Ag, Mg, Mn.

Информацию о происходящих процессах стабилизации глобулярных частиц различных металлов в полимерных пленках позволяет получить ИК-спектроскопия. Обнаружено, что Zn, Pb и Ag не приводят к заметным изменениям в ИК-спектрах систем мономер–металл, полимер–металл. Это свидетельствует об отсутствии сильных взаимодействий, например приводящих к образованию металлоорганических соединений.

Иную картину наблюдали в случае магния. В соконденсатах магний-*p*-ксилилен обнаружено появление новых полос в областях 1210 и 1483  $\text{см}^{-1}$ , которые, вероятно, связаны с переносом электрона от магния на бензольные кольца в комплексе магний-*p*-ксилилен. При нагревании появляются новые полосы при 720 и 740  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующие о превращении низкотемпературного  $\pi$ -комплекса в  $\sigma$ -комплекс. Результаты ИК-исследований совместных конденсатов металлов с пара-ксилиленом приведены в табл. 6 [175].

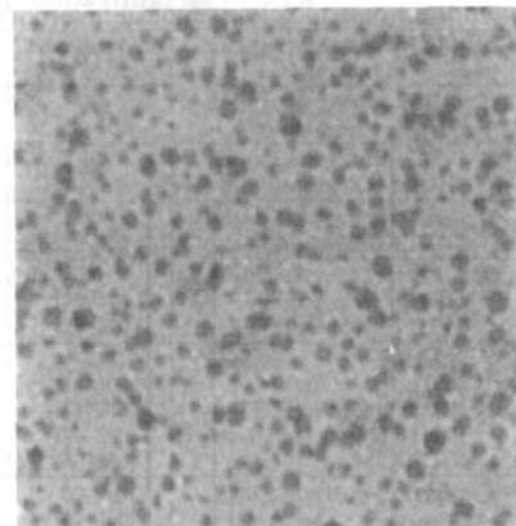


Рис. 20. Электронная микрофотография частиц свинца в пленке поли-*p*-ксилилена

Условия получения пленки и средний размер частиц свинца

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

Пленки чистого поли-*p*-ксилилена — хорошие изоляторы. Введение в них до 10 масс. % свинца практически сохраняет их высокие изоляционные свойства. Удельное сопротивление пленки составляет  $10^{16}$  Ом/см<sup>2</sup>. Кристаллическая и металлическая природа частиц, включенных в поли-*p*-ксилиленовую пленку, была также показана рентгеноструктурными методами. Определенный интерес представляет и факт низкотемпературного включения в поли-*p*-ксилиленовые пленки таких частиц, как ZnS и PbS [173].

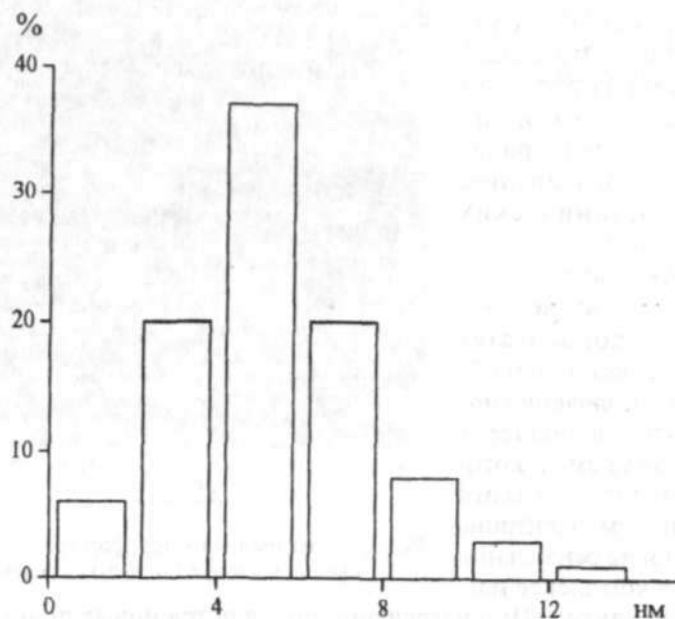


Рис. 21. Распределение по размерам частиц свинца, изолированных в полимерной пленке

Наряду с включением наноразмерных частиц металлов в пленки поли-*p*-ксилилена развиты синтетические методы включения криохимических частиц в полиакриламидные гели и осуществлено получение *in situ* наночастиц серебра в сшитых полиакриламидных гелях и обращенных мицеллах на основе диизооктилсульфосукцината натрия (АОТ). Сравнительные возможности различных методов получения наночастиц металлов проанализированы в работе [174]. При изучении реакционной способности наночастиц металлов важное значение имеет природа растворителя и, в частности, его полярность. Способ получения органических дисперсий кластеров металлов, включающий

совместную конденсацию паров органического растворителя и металла в вакууме на охлаждаемую до низких температур подложку с последующей пересольватацией частиц металла, предложен в патенте [176].

Таблица 6

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

Металл	Полосы поглощения, см <sup>-1</sup>	Температура, К	Предполагаемое отнесение к комплексу
Zn	855	80	π-комплекс группы =CH <sub>2</sub> с Zn π-комплекс Zn с ППК
	1900 (усил.)	120–300	
Cd	855	80	π-комплекс группы =CH <sub>2</sub> с Cd π-комплекс Cd с ППК
	1900 (усил.)	120–300	
Pb	865	80	π-комплекс группы =CH <sub>2</sub> с Pb π-комплекс Pb с ППК
	1900 (усил.)	120–300	
Ag	860	80	π-комплекс группы =CH <sub>2</sub> с Ag π-комплекс Ag с ППК π-комплекс Ag с ППК
	1900 (усил.)	120–300	
	1790 (усил.)	120–300	
Mg	1500	80	КПЗ Mg с ППК π-комплекс Mg с ППК π-комплекс Mg с ППК σ-комплекс Mg с ППК σ-комплекс Mg с ППК
	1483	80–300	
	1210	80–300	
	740	140–300	
	720	140–300	
Mn	1592	80–300	устойчивый π-комплекс марганец-мономер
	1578	80–300	

Полимеры с включенными наночастицами металлов открывают возможности для создания новых материалов. Например, показано, что пленки поли-*p*-ксилилена, содержащие частицы серебра (1,5 масс. %), обладают каталитической активностью в модельной реакции окисления метанола. Обнаружена высокая чувствительность свинецсодержащих пленок к аммиаку. Предложено их использование в качестве новых сенсоров на аммиак, обладающих на 4–5 порядков более высоким откликом [177, 178]. На рис. 22 приведены результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии пленок поли-*p*-ксилилена с нанесенными частицами свинца. Подобные пленки применимы как сенсоры на влажный аммиак [179].

Детально изучено применение мономеров акрилового ряда для стабилизации наночастиц различных металлов, и особенно серебра. Полученные результаты суммированы в табл. 7.

Создана установка, позволяющая методом низкотемпературной конденсации в вакууме паров двух различных металлов и органического соединения получать биметаллические криооргано-дисперсии.

Наиболее детально исследован синтез биметаллических наночастиц в системе серебро–свинец–метилакрилат (МА) [180].

В соответствии с развиваемым нами системным подходом к исследованию биметаллических наночастиц проводилось подробное изучение индивидуальных металлов. Выбор системы серебро–свинец–метилакрилат основан на результатах исследования свойств, и прежде всего стабильности, пар Ag–МА, Pb–МА. В пользу выбора системы серебро–свинец свидетельствуют и результаты квантово-химической оценки свойств биметаллических смешанных наночастиц [181].

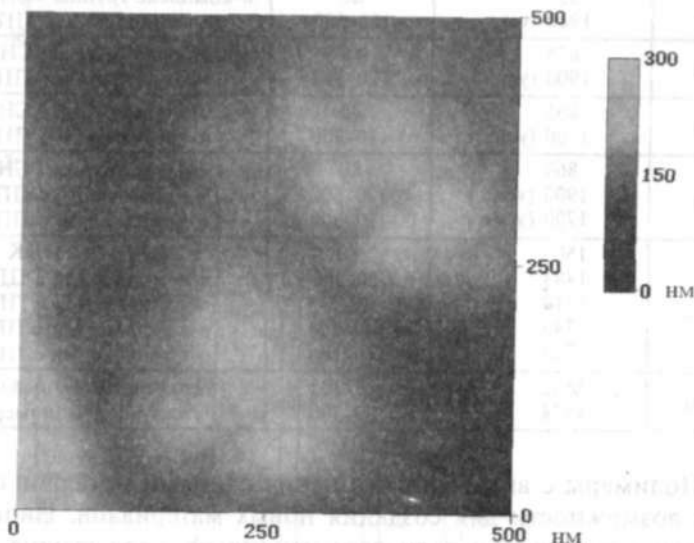


Рис. 22. Наночастицы свинца на поверхности поли-п-ксилиеновой пленки, полученные конденсацией

Биметаллические криоорганодисперсии получали, используя два независимых испарителя, смонтированных в полупрепаративном стеклянном реакторе (см. рис. 5).

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

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

свидетельствует об отсутствии полимеризации в условиях эксперимента. Таким образом, свинец, в отличие от серебра, не инициирует полимеризацию МА. Более того, система с двумя металлами в отношении полимеризации метилакрилата ведет себя как Pb–МА, а не как изученная ранее Ag–МА. Такое поведение, по нашему мнению, связано либо с неаддитивным изменением свойств наночастиц при переходе от двойных систем Pb–МА и Ag–МА к тройной — Ag–Pb–МА, либо с ингибированием свинцом полимеризации МА, инициируемой атомами серебра.

Таблица 7

Низкотемпературная соконденсация паров металлов и мономеров акрилового ряда

Сококондируемые компоненты	Продукты*	Выход полимера
Монометаллические системы		
Акриловая кислота (АК)	АК	0%
Ag–АК	Ag <sub>n</sub> –ПАК (твердая пленка + АК)	≥ 30–50%, соконденсация ≤ 5–10%, послойная конденсация
Mn–АК	Mn <sub>n</sub> –ПАК (твердая пленка + АК)	> 50%
Метилакрилат (МА)	МА	0%
Ag–МА Размер частиц 10–15 нм	Ag <sub>n</sub> –(МА + ПМА) (золь) Ag <sub>n</sub> –ПМА	1–3%, медленная полимеризация в атмосфере Ar
Mn–МА	Mn–ПМА	медленная полимеризация в атмосфере Ar
Sm–МА	Sm–ПМА (твердая пленка)	50%
Sn–МА	Sn–ПМА (твердая пленка)	50%
Pb–МА Размер частиц 5 нм	Pb <sub>n</sub> –МА (взвесь)	0%
Биметаллические системы		
(Pb–Ag)–МА Размер частиц 5 нм	(Pb–Ag <sub>n</sub> )–МА (золь) (Pb <sub>n</sub> –Ag <sub>n</sub> )–ПМА	0%, медленная полимеризация в атмосфере Ar
(Ag–Mn)–МА	(Ag <sub>n</sub> –Mn <sub>n</sub> + Mn)–ПМА	медленная полимеризация в атмосфере Ar

\* ПАК — полиакриловая кислота, ПМА — полиметилакрилат. Sm, Sn и Mn находятся в окисленном состоянии.

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

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

Исследована электропроводность ряда пленок с двумя металлами [182–184]. Измерения проводили на постоянном токе в пределах от  $10^{-11}$  до  $10^{-7}$  А в процессе нагрева образцов пленок от 80 К до комнатной температуры. Наиболее детально изучена система совместной конденсации на поли-п-ксилилен паров серебра и самария. Полученные результаты сопоставляли с данными по индивидуальным металлам. Температурная зависимость

электропроводности пленки с двумя металлами представляет суперпозицию аналогичных зависимостей, полученных для пленок, содержащих каждый металл в отдельности. При выдерживании образца при температуре 100 К и последующем нагреве до 250 К проводимость системы, содержащей серебро вместе с самарием, резко падает, как и в случае пленки, содержащей только самарий. При дальнейшем повышении температуры образца проводимость возрастает на два порядка и ход температурной зависимости уже напоминает таковую для пленки, содержащей только серебро.

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

Для выявления возможности влияния донорно-акцепторных взаимодействий на электропроводность металла в поли-пара-ксилилене проведена серия опытов с нафталином. Исследовано влияние нафталина на электропроводность островковых пленок натрия и серебра. По сравнению с этими пленками на мономере п-ксилилена и поли-п-ксилилене заметных изменений в проводимости слоя металла на полимере, покрытого нафталином, при 100–300 К не обнаружено. Островковые пленки натрия и серебра на подложке нафталина вместо поли-п-ксилилена имеют тот же вид зависимости электропроводности от времени и температуры, что и пленки на поли-п-ксилилене без нафталина. По-видимому, если комплексы с переносом заряда (КПЗ) с нафталином и образуются, на проводимость они не влияют.

Получены зависимости электропроводности от времени и температуры в биметаллических системах натрий-серебро на поли-п-ксилилене и натрий-свинец на поли-п-ксилилене. Предварительно были исследованы системы с одним индивидуальным металлом. «Суммарные» кривые соответствуют наложению эффектов от кривых индивидуальных металлов. В системе натрий-

серебро сочетаются характерное для чистого натрия на поли-п-ксилилене резкое падение проводимости после прекращения осаждения пленки и рост проводимости при нагреве пленки до температуры выше 250 К. Подобное возрастание проводимости типично для островковых пленок серебра. В биметаллической системе Na–Ag падение проводимости происходит более плавно, чем у чистого натрия, а рост проводимости по сравнению с индивидуальным серебром начинается при более высоких температурах.

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

Измерения проводимости позволяют, по нашему мнению, использовать ее изменения как контрольный тест на состояние системы, содержащей наночастицы одного и двух металлов, а также изменение состояния под влиянием других химических реагентов.

Методами видимой и УФ-спектроскопии и динамического светорассеяния изучены свойства наночастиц серебра, стабилизируемых полимерами [185]. Осуществлена совместная конденсация паров серебра и 2-диметиламиноэтилметакрилата в вакууме на стенки стеклянного сосуда, охлаждаемого жидким азотом. При нагревании до комнатной температуры, по данным электронной микроскопии, получены наночастицы серебра размером 5–12 нм, стабилизируемые полимером. Исследование методом динамического светорассеяния показало, что распределение по размерам частиц серебра бимодально. Такое распределение, вероятно, связано с одновременным существованием в системе отдельных частиц серебра и их агрегатов. Изучена зависимость радиуса сольватируемых частиц от природы растворителя. Из трех растворителей — воды, ацетона, толуола — наименьший размер частиц серебра наблюдали в ацетоне. Стабилизация получаемых криохимически частиц серебра осуществлена также в изопропанол, ацетоне, ацетонитриле и толуоле [186].

На примере системы серебро–свинец–2-диметиламиноэтилметакрилат было исследовано взаимное влияние металлов. Синтез моно- и биметаллических частиц в этой системе осуществляли совместной низкотемпературной конденсацией паров компонен-

тов на охлаждаемую до 77 К поверхность вакуумного реактора. Состав соконденсатов варьировали, изменяя мощность независимых резистивных испарителей металлов. Расплавы соконденсатов с различным относительным содержанием серебра и свинца и процессы, происходящие в инертной атмосфере аргона и в присутствии кислорода воздуха, изучены методом оптической спектроскопии. Показано, что с увеличением количества свинца полоса поглощения наночастиц серебра в спектрах органодисперсий (расплавов соконденсатов) в области 400 нм смещается в коротковолновую область. Одновременно растет поглощение в УФ-области, характерное для наночастиц свинца. Полученные результаты позволяют предположить, что при повышении температуры соконденсатов и в процессе их плавления формируются биметаллические наночастицы с равномерным распределением металлов.

Установлено, что в процессе низкотемпературного синтеза 1–2% 2-диметиламиноэтилметакрилата полимеризуется. Образовавшийся полимер стабилизирует формируемую при плавлении соконденсатов органодисперсию. В отсутствие свинца часть серебра при полимеризации, а также при хранении образцов на воздухе окисляется. Наличие окисленной формы серебра, возможно его катионов, подтверждается увеличением интенсивности поглощения наночастиц серебра после добавления к расплавам восстановителя — гидрохинона и значительно большей устойчивостью к окислению органодисперсий, находящихся в атмосфере аргона. Свинец имеет более высокий восстановительный потенциал, чем серебро. Присутствие в соконденсате свинца или другого восстановителя, например гидрохинона, препятствует окислению серебра. Внесение в органодисперсии, содержащие свинец или серебро и свинец, нитрата серебра увеличивает поглощение в области 400 нм. По нашему мнению, это свидетельствует о возрастании объемной доли наночастиц серебра при восстановлении катионов серебра металлическим свинцом.

Результаты указывают на неаддитивность свойств биметаллических наночастиц, полученных методом криохимического синтеза. На примере системы серебро–свинец показано, что устойчивость к окислению одного из компонентов (серебро) можно повысить путем изменения состава наночастиц, введя в них более активный металл (свинец). Подтверждение результатов, полученных на примере органодисперсии серебро–свинец, на других биметаллических системах расширит возможности по управлению стабильностью и реакционной способностью дисперсий, включающих наночастицы двух металлов.

Поведение систем с наночастицами металлов, синтезируемых криохимически, сильно зависит от состояния и свойств при низких температурах соединений, используемых для стабилизации наночастиц или изучения химических реакций с их участием. Для получения более детальной информации о фазовом состоянии индивидуальных соединений, взаимодействующих с наночастицами металлов при низких температурах, создан низкотемпературный пленочный дифференциальный сканирующий калориметр [164, 163].

В целях повышения чувствительности измерений для работы с высокоактивными системами, содержащими различные металлы и галогеналкилы, исследования по определению электрической проводимости модернизировали. На основе стеклотекстолита толщиной 0,2 мм изготовили рабочие гребнеобразные подложки с размером изолирующих зазоров между электродами 50×0,5 мм, что позволило повысить чувствительность при той же измерительной аппаратуре в 25 раз. Для устранения поверхностных эффектов межэлектродное пространство заливали изолирующим лаком и полировали вместе с проводящим покрытием. На установке с повышенной чувствительностью проведено измерение проводимости низкотемпературных конденсатов, в которых осуществляются химические реакции. Результаты по системам металлы–галогеналкилы, где металлы — это магний и кальций, а галогеналкилы — хлористый, бромистый и йодистый бутилы, свидетельствуют о возможности установления корреляций между изменением проводимости, активностью металла и механизмом криохимических превращений в реакциях с участием разных по размерам частиц металла.

#### 4.2.2. Стабилизация мезогенами

Мезоморфное, или жидкокристаллическое, состояние вещества по своим свойствам занимает промежуточное положение между твердокристаллическим и изотропно-жидким. Жидкие кристаллы, или мезогены, обладают подвижностью жидкостей, сохраняя в то же время типичный для кристаллов ориентационный, а в ряде случаев и трансляционный дальний порядок. Исследования химических превращений в жидких кристаллах расширяют возможности управления селективностью и скоростью химических реакций [187]. Особенности реакций в жидких кристаллах, и в частности при низких температурах, рассмотрены в работах [188–190]. Анализ специфики структуры и свойств мезогенных соединений, отмеченных в этих работах, привел нас к предположению об использовании жидких кристаллов как со-

единений, которые смогут стабилизировать наноразмерные частицы металлов, а возможно, и управлять их формой.

Пленки цианобифенилов (СВ) с частицами серебра получали совместной конденсацией паров компонентов на охлаждаемые поверхности спектральных криостатов в вакууме [191, 192]. В ряде случаев для улучшения спектрального разрешения образцы соконденсировали с избытком инертного компонента, например, нормального углеводорода — декана. Скорости конденсации испаряемых компонентов изменяли в диапазоне  $10^{14}$ – $10^{16}$  мол./( $\text{с} \cdot \text{см}^2$ ), толщины образцов пленок составляли 2–100 мкм. Соотношение металла и СВ определяли при помощи специальной калибровки испарительных ячеек и варьировали в диапазоне от 1 : 1 до 1 : 100. Химический анализ полученных образцов проводили с помощью экстракционно-фотометрического определения серебра в виде комплекса с дитизином. Тройные системы получали совместной конденсацией паров серебра и цианобифенила с 100–1000-кратным по молям избытком декана.

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

В результате спектроскопического исследования пленочных сококонденсатов с соотношением компонентов 1 : 1–1 : 100 при 90 К и образцов Ag–5СВ–декан обнаружены низкотемпературные метастабильные комплексы, образующиеся вследствие взаимодействия атомов серебра и  $\pi$ -электронной системы молекул цианобифенила. В ИК-спектрах сококонденсатов Ag–5СВ (5СВ — 4-пентил-4'-цианобифенил) в области валентных колебаний CN-группы по сравнению с пленкой лиганда 5СВ ( $2230 \text{ см}^{-1}$ ) в отсутствие серебра зарегистрированы две новые полосы при 2080 и  $2030 \text{ см}^{-1}$  [191]. Сдвиг полос CN-группы в комплексе, таким образом, составлял  $-150$  и  $-200 \text{ см}^{-1}$  по отношению к спектру 5СВ. Наблюдаемое понижение частоты валентных колебаний C≡N-связи свидетельствует об образовании  $\pi$ -комплекса серебра и цианобифенила. Действительно, перенос электронной плотности со связывающей орбитали и частичное заселение антисвязывающей орбитали лиганда должны приводить к разрыхлению кратной связи в комплексе, т.е. понижению частоты колебаний соответствующей связи. Сдвиг на  $100$ – $200 \text{ см}^{-1}$  в сторону более низких частот наблюдали для образования  $\pi$ -комплексов ряда переходных

металлов с непредельными молекулами [193]. В соконденсатах Ag-5CB и Ag-5CB-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> обнаружена также новая полоса в области 650–660 см<sup>-1</sup>, которая была отнесена к колебаниям металл-лиганд в π-комплексе Ag-5CB. Аналогичные результаты получены и для соконденсатов серебра с другими цианобифенилами. Интенсивность полос в ИК-спектрах, относящихся к π-комплексу, менялась одинаково при изменении температуры соконденсата, что позволило отнести их к одному и тому же комплексу. Комплекс Ag-5CB стабилен при низких температурах и разлагается при нагревании до 200–300 К с образованием исходного соединения и кластеров серебра. ИК-спектр соконденсата Ag-5CB при комнатной температуре аналогичен спектру пленки молекулярного конденсата индивидуального 5CB. Полученные результаты согласуются с малой термической стабильностью комплексов нуль-валентных металлов с непредельными соединениями. Образование в исследуемой системе π-комплексов было подтверждено результатами квантово-химических расчетов, выполненных для 4-пентил-4'-цианобифенила на примере его модельного цианофенильного фрагмента PhCN [194].

Физико-химическая эволюция металлсодержащих атомно-молекулярных систем соконденсатов серебра и мезогенного цианобифенила 5CB исследована в температурном интервале 80–300 К методом ЭПР. В спектрах соконденсатов при 80 К наблюдались, как это видно из рис. 23, сигналы с хорошо разрешенными сверхтонкими взаимодействиями (СТВ) на атомах металла. Это свидетельствует об образовании комплексов атомов серебра с мезогенными лигандами в условиях низкотемпературной соконденсации. Параметры дублетных сигналов в соконденсатах серебра с 5CB и 4-пентил-4'-цианофенилпиридином (5Py), полученные путем моделирования спектров, характерны для образования π-комплексов атомов Ag<sup>107</sup> ( $J = 1/2$ ) и Ag<sup>109</sup> ( $J = 1/2$ ). Сравнение полученных величин констант СТВ для комплексов и для изолированных атомов  $A$  (Ag<sup>107</sup>) = 611 Гс и  $A$  (Ag<sup>109</sup>) = 705,4 Гс позволяет оценить плотность неспаренного электрона на s-орбитали металла:  $\rho_s = 0,89$  (Ag-5CB). Центральный сигнал «С» в области g-фактора свободного электрона обусловлен поглощением от совокупности кластеров серебра, стабилизированных в матрице 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB). Подобные сигналы наблюдали для концентрированных образцов соконденсатов серебра с инертными газами и углеводородами. Их относят к сигналам спинового резонанса электронов проводимости в нанокластерах металлов [195]. Средний размер кластеров серебра для соконденсата с соотношением Ag : 5CB = 1 : 10 при 90 К, оцененный из экспериментального спектра образца, составляет несколько десят-

ков атомов (1–2 нм). При повышении температуры в интервале 80–150 К относительная интенсивность дублетных компонентов спектра падает, а центрального компонента растет, что свидетельствует о термическом разложении комплекса и росте нанокластеров серебра.

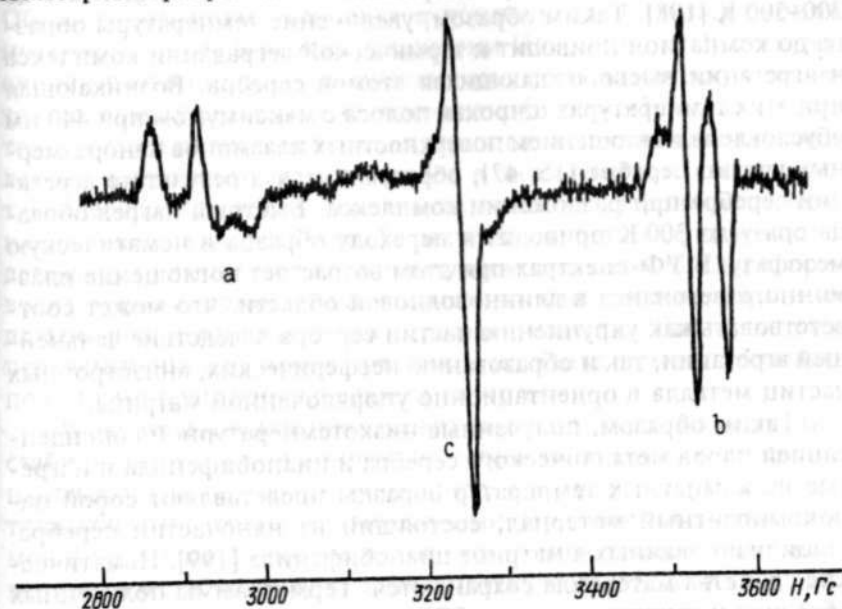


Рис. 23. Спектр ЭПР в системе серебро-4-пентил-4'-цианобифенил: *a* и *b* — сверхтонкое взаимодействие на атомах металла, *c* — поглощение кластеров серебра

Спектры ЭПР были получены также для соконденсатов меди и 4-пентил-4'-цианобифенила [196]. В спектрах наблюдали сильный анизотропный квартетный сигнал. При нагревании, как и в системе Ag-5CB, происходило разложение комплекса, агрегация атомов и образование наночастиц меди.

Показана возможность фотоиндуцированного формирования нанокластеров серебра в интервале температур 80–90 К при УФ-облучении низкотемпературных образцов. При нагреве до температуры выше 200 К интенсивность центральной линии также начинает быстро уменьшаться и возникает очень широкое фоновое поглощение, которое может быть отнесено к появлению более крупных наночастиц серебра и их агрегатов. В оптических спектрах соконденсатов Ag-5CB при 90 К [192] по сравнению со спектрами в отсутствие металла выявлена структурированная полоса поглощения с максимумом при 360 нм, соответствующая бледно-желтой окраске пленок соконденсата. Квантово-химическое моделирование возбужденных состояний комплекса предложенной

структуры показывает наличие в этой области нескольких интенсивных переходов переноса заряда типа металл-лиганд и лиганд-лиганд [197]. Следует отметить, что в области 390–420 нм поглощать могут также малые кластеры серебра. Структурированная полоса исчезает при нагревании пленки соконденсата до 200–300 К [198]. Таким образом, увеличение температуры образца до комнатной приводит к термической деградации комплекса и агрегации высвобождающихся атомов серебра. Возникающая при этих температурах широкая полоса с максимумом при 440 нм обусловлена поглощением поверхностных плазмонов наноразмерных частиц серебра [15, 47], образующихся в результате агрегации серебра при разложении комплекса. Быстрый нагрев образца сразу до 300 К приводит к переходу образца в нематическую мезофазу. В УФ-спектрах при этом возрастает поглощение плазмонного резонанса в длинноволновой области, что может соответствовать как укрупнению частиц серебра вследствие дальнейшей агрегации, так и образованию несферических, анизотропных частиц металла в ориентационно упорядоченной матрице.

Таким образом, полученные низкотемпературной соконденсацией паров металлического серебра и цианобифенила и нагретые до комнатных температур образцы представляют собой нанокompозитный материал, состоящий из наночастиц серебра, стабилизированных в матрице цианобифенила [199]. Нематические свойства материала сохраняются. Термограммы полученных образцов и индивидуального 5CB идентичны. Текстуры соответствуют нематической фазе.

Низкотемпературная послонная соконденсация паров серебра, 5CB и пара-ксилиленового мономера и последующий нагрев пленочного образца приводят к капсулированию металл-мезогенной системы в полимерную пленку. При исследовании методом электронной микроскопии пленочных образцов, полученных при капсулировании серебросодержащего образца 4-пентил-4'-цианобифенила в поли-пара-ксилилен в условиях вакуумной соконденсации реагентов, было обнаружено два вида металлических частиц, стабилизированных в мезогенной матрице при комнатной температуре [200]. Это глобулярные частицы серебра диаметром 15–30 нм и анизотропные стержнеобразные металл-мезогенные частицы длиной более 200 нм, стабилизированные в матрице цианобифенила. В УФ-видимом спектре образцов пленок Ag и 5CB в поли-пара-ксилилене при комнатной температуре проявляется широкая полоса поглощения при 440–600 нм. Увеличение отношения металл-лиганд в образце приводит к преимущественному росту стержневидных частиц серебра [199].

Таким образом, в серебросодержащих пленках мезогенных цианобифенилов, полученных методом низкотемпературной конденсации паров компонентов в режиме молекулярных пучков при низких температурах, формируются метастабильные  $\pi$ -комплексы атомов металла с молекулярными димерами цианобифенила. Образование метастабильных  $\pi$ -комплексов в температурном интервале 90–200 К показано данными ИК-, УФ-, ЭПР-спектроскопии в сочетании с результатами квантово-химических расчетов модельной системы «серебро-цианобифенил». При повышении температуры происходит распад термически нестабильных комплексов и агрегация атомов серебра в анизотропной жидкокристаллической матрице с образованием нанокластеров и агрегированных наночастиц серебра. Термическая и фотоиндуцированная деградация комплексов в температурном интервале 90–200 К приводит к формированию наноразмерных кластеров серебра и их дальнейшей агрегации в анизотропной матрице. Такие системы перспективны для использования в катализе и могут обладать полезными электрооптическими свойствами.

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

Изучены конкурентные взаимодействия в тройных соконденсатах, полученных по принципу «один металл-два органических реагента». На примере системы серебро-4-алкил-4'-цианобифенил-четырёххлористый углерод исследована возможность использовать лабильные комплексы, при термическом распаде которых образуются высокоактивные частицы. Введение в систему электронно-акцепторного лиганда осуществили путем соконденсации серебра, 4-алкил-4'-цианобифенила (5CB) и четыреххлористого углерода. Ранее было установлено, что при взаимодействии Mg с  $CCl_4$  при низких температурах происходит синтез реактивов



Гриньяра, отрыв одного или двух атомов хлора и образование в продуктах реакции  $C_2Cl_4$  или  $C_2Cl_6$ . Результаты ИК-спектроскопии системы  $Ag-5CB-CCl_4$  показывают отсутствие в реакции продуктов, аналогичных полученным при взаимодействии  $Mg$  с  $CCl_4$ . При совместной конденсации  $Ag$ ,  $5CB$  и  $CCl_4$  четыреххлористый углерод принимает участие в комплексообразовании с формированием более стабильных комплексов, не распадающихся во всем температурном интервале существования матрицы. В ИК-спектрах при температуре 90 К в области валентных колебаний  $CN$ -группы обнаружена новая полоса с максимумом при  $2264\text{ см}^{-1}$ . Сдвиг полосы относительно валентных колебаний  $CN$ -группы индивидуального цианобифенила составляет  $+37\text{ см}^{-1}$ . По нашему мнению, это свидетельствует об образовании комплекса  $\sigma$ -типа, стабильного во всем интервале существования матрицы. Введение в систему  $Ag-5CB$  в качестве третьего компонента бензола или декана не приводит к изменению типа взаимодействия металл-лиганд. При этом происходит увеличение степени связывания металла, которое вызвано увеличением общей молекулярной подвижности в твердой фазе.

#### 4.3. РЕАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Нанохимия лантаноидов, или редкоземельных элементов (РЗЭ), изучена недостаточно. В настоящем разделе мы объединили немногочисленные пока литературные данные и собственные результаты. Лантаноиды являются многоэлектронными системами, и при их квантово-химическом рассмотрении возникает много сложностей, затрудняющих сопоставление расчетных и экспериментальных данных. Наши исследования низкотемпературных конденсатов, в том числе лантаноидов, ведутся с начала 80-х гг. [201].

Редкоземельные элементы в настоящее время активно изучаются. Это связано по крайней мере с двумя причинами. Во-первых, из всех элементов периодической системы они наименее изучены и, во-вторых, атомы, кластеры РЗЭ и материалы с их участием обладают уникальными оптическими, магнитными и каталитическими свойствами. Пары атомов таких РЗЭ, как  $Yb$ ,  $Sm$ , и  $Eu$ , соконденсированные с алкенами, приводят к внедрению атома металла в  $C-H$ -связь, расщеплению  $C-C$ -связи, олигомеризации и дегидрированию  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  и циклопропана. Однако индивидуальные металлоорганические соединения (МОС) выделить не удалось [202, 203].

Сравнительно недавно с применением криохимии были получены первые нуль-валентные МОС лантана, иттербия, гадоли-

ния с 1,3,5-тритретбутилбензолом [204]. Выход составлял до 50%, а стабильность сохранялась до  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Соединения имели структуру сэндвича. Для гадолиния структура установлена на основании рентгено-структурных данных [205]. Стабильные соединения получены с  $Nd$ ,  $Tb$ ,  $Ho$ , нестабильные — с  $La$ ,  $Pr$ ,  $Sm$  [204].

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

В периодической системе лантаноиды выделены в отдельную группу из-за своей специфической электронной конфигурации  $4f^n6s^2$ . Заполнение  $4f$ -орбитали в отличие от  $d$ -орбитали переходных металлов обычно не отражается на химических свойствах из-за небольшого размера  $f$ -орбитали и ее сильного экранирования заполненными  $5s$ - и  $5p$ -орбиталями. Все лантаноиды легко образуют положительные степени окисления. Для большинства членов ряда характерна степень окисления +3, хотя  $Sm$  и  $Eu$ , например, проявляют степень окисления +2. Для наночастиц самария установлено, что кластеры, содержащие меньше 13 атомов, имеют валентность 2, а в частицах, содержащих больше 13 атомов, доминирует валентное состояние, равное 3 [206].

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

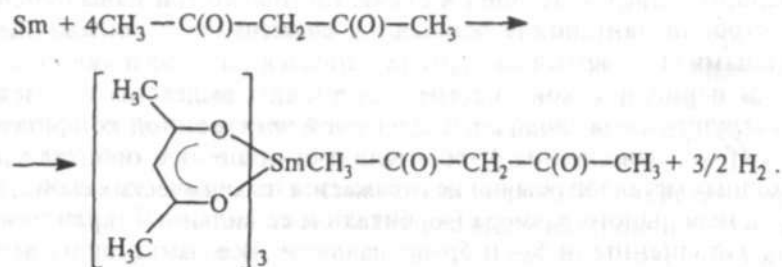
В низкотемпературных соконденсатах паров металлов с различными лигандами большая химическая активность частиц металлов сочетается с высокой селективностью процесса и его зависимостью от температуры. Совокупность указанных факторов позволяет осуществлять процессы, не имеющие места в жидкой фазе с компактным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

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

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

пинаконат. Взаимодействие металлов с ацетоном и возможный механизм реакции рассмотрены в работах [207, 208].

Для самария и иттербия кроме реакций с ацетоном были изучены реакции с ацетилацетоном [168]. При соконденсации самария или иттербия на поверхность при 80 К и соотношении металл : лиганд, равном 1 : (20–500), получали светло-коричневые пленки. При нагреве до 130–135 К они обесцвечивались и проходила реакция образования трис-ацетилацетоната самария в виде аддукта с одной молекулой ацетилацетона:



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

Неудачной оказалась попытка повысить летучесть ацетилацетоната самария, проводя его реакцию с фторпроизводными. В соконденсатах самария и гексафторацетилацетона с мольным соотношением 1 : 50 наблюдали самопроизвольную взрывную реакцию с яркой вспышкой при достижении определенной толщины пленки. Изучение ИК-спектров привело к заключению, что имеет место конкуренция реакций по двум центрам — связям С=О и С–F, что свидетельствует о высокой реакционной способности данных связей при низкой температуре.

Разная реакционная способность атомов и малых кластеров натрия, магния и самария в низкотемпературных соконденсатах изучена на примере спиртов [209–211]. Взаимодействие с самарием исследовано наиболее подробно.

В условиях криосинтеза при небольшом избытке спирта (5 : 1) по отношению к самарию образуется алкоголь самария, однако при уменьшении доли металла в соконденсате (1 : 500 и ниже) выход алкоголя снижается. В продуктах реакции обнаруживаются углеводороды (например, в случае *n*-пентанола-1 это *n*-пентан и следы декана). Пентан образуется с выходом 1,5 моля на 1 моль осажденного самария. Таким образом, в сильно разбав-

ленных по металлу конденсатах происходит восстановление спиртов до углеводородов. Специальные опыты показали, что в системе самарий–спирт углеводороды образуются только в процессе конденсации при 80 К. Образование алкоголя происходит в процессе нагревания твердого соконденсата.

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

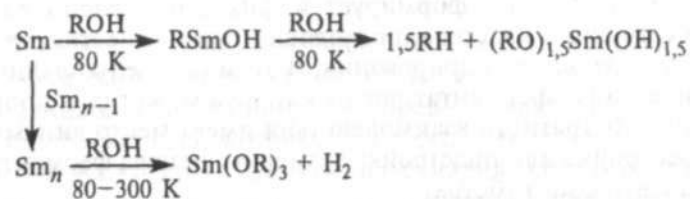


Схема предположительно включает металлоорганическое соединение RSmOH, аналогичное реагенту Гриньяра. Экспериментальный выход углеводородов согласуется с рассчитанным, полученным на основе кинетического анализа схемы реакции. Подобный анализ позволяет также оценить эффективное отношение констант скоростей для атомов самария, вступающих в процесс димеризации и внедряющихся в С–О-связь молекулы спирта [211]. Обнаружено, что взаимодействие атомов самария более вероятно, чем реакция атома самария с молекулой спирта. Наблюдается также процесс альтернации для молекул спирта, содержащих четное и нечетное количество атомов углерода.

Исследование эволюции соконденсации показало, что восстановление спирта до углеводорода происходит в момент соконденсации [210]. В этот же момент, вероятно, образуются промежуточное соединение внедрения атома Sm по связи С–О и кластеры самария, которые в процессе последующего нагревания превращаются в соответствующий алкоголь.

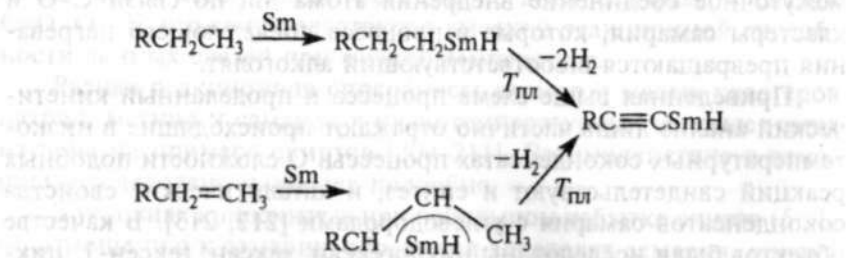
Приведенная выше схема процесса и проделанный кинетический анализ лишь частично отражают происходящие в низкотемпературных соконденсатах процессы. О сложности подобных реакций свидетельствуют и синтез, и каталитические свойства соконденсатов самария с углеводородами [212, 213]. В качестве объектов были исследованы циклогексан, гексан, гексен-1, циклогексен. Катализаторы получали соконденсацией паров при низких температурах. Активность катализатора определяли как константу скорости гидрирования, отнесенную к единице массы испаренного самария. Если каталитическую систему получали совместной конденсацией самария и гексана, то такая система

оказывалась более активной в гидрировании гексена-1 по сравнению с гидрированием циклогексена. Если каталитическую систему получали соконденсацией самария и циклогексана, то такая система оказывалась более активной в гидрировании циклогексена и, наоборот, менее активной для гексена-1. Явление получило название «эффект памяти».

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

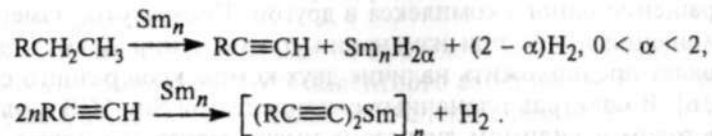
При одинаковом соотношении компонентов и скорости их соконденсации каталитическая активность не зависит от наличия двойной связи в углеродной цепи. Например, активность соконденсатов с гексаном или гексеном практически одинакова при гидрировании одного и того же субстрата. Удельная площадь поверхности катализатора в отличие от величины каталитической активности не зависит от соотношения углеводород-самарий и составляет 100 м<sup>2</sup>/г. Приведенные результаты и факт выделения водорода при нагревании соконденсатов позволили сделать вывод, что каталитическая активность связана с образованием металлоорганического соединения, причем его природа одинакова в соконденсатах с алканами и алкенами. Было высказано предположение, что таким соединением является RC≡CSmH [213].

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



Другой предельный случай возможен в условиях соотношений металл : углеводород, равных 1 : 1. Подобные условия способствуют образованию кластеров самария. В продуктах гидролиза имело место резкое возрастание доли гексина. Поскольку

при конденсации углеводородов на чистый самарий дегидрирования не наблюдалось, то было высказано предположение, что в реакцию вступает самарий в форме кластеров Sm<sub>n</sub> по схеме

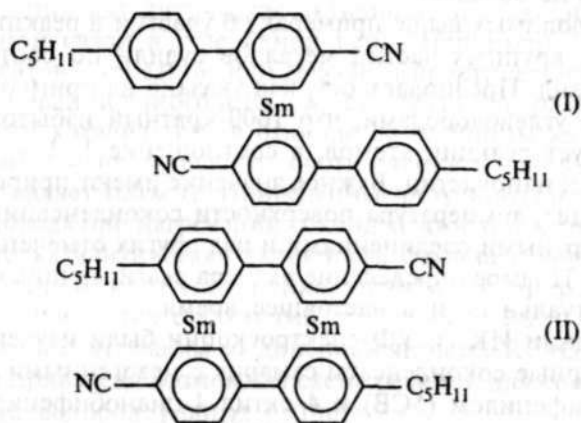


При промежуточном разбавлении металла порядка 100-кратного возможно осуществление обеих схем процесса. По мере увеличения соотношения углеводород-самарий возрастает доля атомарного металла, который дает каталитически активное соединение RC≡CSmH. Дигексинид самария, образующийся при низких соотношениях углеводород-самарий, каталитической активностью не обладает.

В приводимых выше примерах об участии в реакции атомов или более крупных частиц металлов судили по соотношению металл-лиганд. Предполагалось, как указано на примере реакций самария с углеводородами, что 1000-кратный избыток лиганда способствует реакции атомов, а соотношение 1 : 1 — реакциям кластеров и наночастиц. Важное значение имеют природа металла и лиганда, температура поверхности соконденсации, разбавление инертными соединениями и ряд других отмеченных ранее факторов. Прямое определение размера реагирующих частиц остается актуальным и в настоящее время.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии были изучены низкотемпературные соконденсаты самария с мезогенными 4-пентил-4'-цианобифенилом (5CB) и 4-октил-4'-цианобифенилом (8CB) в температурном интервале 90–300 К. Установлено образование двух лабильных комплексов с соотношением металл:лиганд, равным 1 : 2 и 1 : 1 [214]. При температурах 170–210 К наблюдается твердофазное превращение комплекса Sm(CB)<sub>2</sub> в Sm<sub>2</sub>(CB)<sub>2</sub>. Кинетика данного процесса имеет ступенчатый характер, что свидетельствует о широком распределении по реакционной способности комплексов и энергии активации твердофазного превращения [215]. ИК-спектры соконденсатов Sm-5CB в интервале температур 95–273 К и при 95 К с различным соотношением металл-лиганд показывают существование двух новых полос с максимумами при 2135 и 2085 см<sup>-1</sup> в области валентных колебаний CN-группы по сравнению с ИК-спектром пленки чистого 5CB. Сдвиг на величину порядка 100 см<sup>-1</sup> в область низких частот позволяет отнести данные полосы поглощения к π-комплексам.

Сококонденсат с соотношением металл:лиганд, равным 1 : 10, имеет при 95 К лишь одну полосу поглощения ( $2135 \text{ см}^{-1}$ ). Поглощение при  $2085 \text{ см}^{-1}$  растет, а при  $2135 \text{ см}^{-1}$  уменьшается синхронно при нагревании образца от 95 до 213 К. Таким образом, имеет место превращение одного комплекса в другой. Кроме того, изменение соотношения полос при изменении соотношения металл-лиганд позволяет предположить наличие двух комплексов разного состава [216]. В спектрах пленочных сококонденсатов Sm-5CB в ультрафиолетовом и видимом диапазоне имеют место две новые перекрывающиеся полосы поглощения с максимумами при 390 и 420 нм [215]. Поглощение в данном спектральном интервале характерно для комплексов с переносом заряда переходных металлов с ненасыщенными органическими молекулами. Интенсивность поглощения этих полос также зависит от температуры. Такая тенденция дает дополнительное подтверждение существования двух комплексов. Предложенные структуры комплексов приведены ниже:



В данных моделях отражена эквивалентность молекул 5CB, входящих в комплекс, и возможность образования сэндвичевых соединений для нуль-валентных лантаноидов.

Зависимость поглощения комплекса  $\text{Sm}(\text{CB})_2$  от времени не спрямляется в соответствующих координатах для реакций первого и второго порядка, следовательно, твердофазное превращение одного комплекса в другой носит полихронный характер [216]. Этот факт связан с широким распределением молекул по константам скорости. Из кинетической зависимости  $dA/(d \ln t)$  можно получить функцию распределения молекул по реакционной способности  $\phi(G)$ :

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

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

В этой же связи проведены исследования термической стабильности комплексов нуль-валентного самария с 1,3,5-три(трет-бутил)бензолом [217]. Методом ИК-спектроскопии показано, что такой комплекс, имеющий максимум поглощения при  $967 \text{ см}^{-1}$ , менее устойчив, чем комплекс с поглощением при  $973 \text{ см}^{-1}$ . Установлена полихронность кинетики распада низкотемпературного ( $967 \text{ см}^{-1}$ ) комплекса [218].

Совокупность полученных в конце 80-х и начале 90-х гг. XX в. результатов по реакциям частиц металлов в низкотемпературных сококонденсатах позволила сделать обобщения и сформулировать ряд специфических особенностей реакций с участием двух или более веществ [219]. К подобным особенностям относятся:

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

Анализ данных по системам с участием частиц металлов позволил сделать следующие заключения [220]:

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

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

Классическая термодинамика не описывает частицы меньше 1 нм, ее применение затруднено и связано с фундаментальной проблемой определения размерных разграничений между различными фазами и линии раздела между гомогенными и гетерогенными состояниями. Энергетические возможности системы могут быть увеличены ее диспергированием, в то время как традиционный путь состоит в увеличении температуры.

Последнее утверждение означает, что с наноразмерными частицами металла возможны химические превращения, неосуществимые с компактными металлами. Отмеченные выше особенности получили развитие и уточнение в работе [13].

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



Рис. 24. Криохимический синтез наноразмерных материалов, включенных в органические и полимерные матрицы

Исследователь кластеров реально имеет дело с некоторым распределением по размерам, зависящим от условий приготовления системы. Важным при этом является анализ кинетики образования кластеров. С помощью компьютерного моделиро-

вания одномерного роста кластеров на основе модели диффузионно-ограниченной агрегации для системы растущих частиц показано, что кинетика образования кластеров зависит от равномерного или эквидистантного начального расположения частиц. При равномерном (случайном) начальном распределении атомов в отличие от эквидистантного кластеры в наиболее плотных участках растут уже в самом начале движения частиц. При этом скорость накопления кластеров в начальный момент времени выше при случайном распределении. Зависимость сохраняется при временах, превышающих время диффузионного перемешивания. Данный эффект трактуется как память системы [221]. К описанной модели близка модель диффузионно лимитируемой агрегации [222], включающая три стадии: осаждение, диффузию и необратимую агрегацию.

#### 4.4. АКТИВНОСТЬ, СЕЛЕКТИВНОСТЬ И РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

##### 4.4.1. Реакции при сверхнизких температурах

Инертные матрицы и сверхнизкие температуры позволяют получать ценную информацию о свойствах атомов металлов. Из атомов металлов в результате агрегации формируются кластеры и наночастицы. Знание исходных оптических и диффузионных свойств атомов в инертных матрицах составляет основу понимания последующих процессов образования и стабилизации наночастиц. Реакционная способность атомов металлов, склонность к образованию кластеров определяется их взаимодействием со средой. Спектральными и радиоспектральными методами в инертных матрицах при низких температурах к началу 90-х гг. XX в. недостаточно были исследованы свойства только атомов редкоземельных элементов.

Спектры самария в матрице аргона содержат большое число линий поглощения. Идентификацию полос удалось провести благодаря тому, что отдельные переходы энергетически разделены [223]. Нагревание образцов практически не влияло на спектр. Наличие большого числа полос поглощения в спектре самария связано либо с несколькими стабильными расположениями атомов самария в ячейке аргона, либо с интенсивным взаимодействием самария с инертным газом, что приводит к снятию запретов на некоторые переходы и расщеплению полос.

Увеличение скорости конденсации металла и проведение фотоагрегации позволило отнести полосы поглощения к димеру

самария. Облучение наиболее интенсивных полос поглощения атома приводило к постепенному исчезновению атомного спектра и появлению новой полосы в области 646 нм, которая была отнесена к крупным агрегатам самария. Увеличение скорости конденсации приводило к появлению полос поглощения димера в областях 352, 541, 599 и 727 нм. Спектр самария чувствителен к температуре подложки. Практически одинаковую интенсивность атомных и димерных полос поглощения вызывало проведение соконденсации при 15 К. При температуре подложки 20 К спектр не наблюдался из-за сильного возрастания фона от рассеивания излучения крупными частицами.

Изучение атомов гольмия, изолированных в матрице аргона, показало, что он обладает более сложным спектром, чем самарий [224, 225]. В спектре гольмия основное число полос сгруппировано в области 400 нм. Гольмий имеет один стабильный изотоп  $^{165}\text{Ho}$ , чей высокий магнитный момент ( $I = 7/2$ ), вероятно, и усложняет спектр.

Нагревание и облучение матрицы показали, что спектр атомов гольмия состоит из двух наборов полос, которые относятся к атомам, изолированным в различных ячейках аргона. Одна из ячеек термически нестабильна. Облучение матрицы приводит к фотоагрегации атомов и образованию димеров гольмия, поглощающих в области 500 и 570 нм. Квантово-химические расчеты энергии возбужденных состояний димера гольмия с использованием метода псевдопотенциалов согласуются с экспериментом [226].

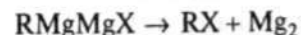
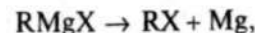
Гольмий, как и самарий, чувствителен к температуре подложки. При изменении температуры конденсации в интервале 10–20 К в спектре обнаружили широкую полосу поглощения в области 450 нм, которая была отнесена к плазмону металла.

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

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

Неэмпирические квантово-химические расчеты геометрии, энергетики, колебательных частот для систем магний-галогенметан проведены с использованием программ GAMESS и Gaussian-94 [154, 227]. В расчетах применялись методы многоконфигурационного самосогласованного поля (МКССП), теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка (МП2) и обобщен-

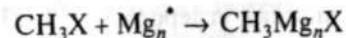
ный метод валентных связей (ВС) и теории функционала электронной плотности. Экспериментально реакция частиц магния с галогенметанами наблюдалась только при облучении, ранее она имела место и в процессе конденсации. Основная задача исследования заключалась в определении количества атомов хлора или брома, внедряющихся по связи углерод-галоген. Расчеты энергии образования различных каналов



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

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

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



с последующим выбрасыванием кластера меньшего размера:



Более детальное экспериментальное и теоретическое исследование реакций галогенметанов с магнием позволило уточнить



Исследование зависимости электронных спектров в системе  $\text{Sm} : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 1500$  показало, что атомы самария могут стабилизироваться в этилене при 14 К [231]. Анализ изменения спектров поглощения в процессе нагревания образцов и изучение кинетики атомов самария показали, что комплекс  $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_4)$  превращается в комплекс  $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ , который стабилен до температуры 50 К. За кинетикой, имеющей ступенчатый вид, следили по изменению интенсивности полосы поглощения при 386 нм ( $f \rightarrow s$ ) в интервале температур 15–30 К. В этом интервале молекулы этилена и атомы самария не обладают трансляционной подвижностью, однако именно в этом диапазоне температур происходит полное превращение самария. Высокое разбавление (1 : 1500) позволяет исключить агрегацию атомов и считать, что атомы самария связываются в комплекс за счет вращательной подвижности молекул этилена. Рассчитанный коэффициент вращательной диффузии при температуре 20 К составил  $0,06 \text{ с}^{-1}$ .

В последнее время получены новые данные о реакциях атомов и малых кластеров магния с полигалогенметанами в интервале температур 12–40 К [232].

Была исследована активность атомов, димеров, тримеров и более крупных частиц магния при взаимодействии с четыреххлористым углеродом, трихлорфторметаном и трихлорметаном. Выбор этих соединений как объектов работы связан с рядом причин. На примере системы  $\text{CCl}_4\text{-Mg}$  предполагалось проверить возможность реакции при температуре ниже температуры кипения жидкого азота. Кроме того, ранее уже отмечалось для криореакции с участием частиц магния и кальция несоответствие активности галогенметанов энергии связи углерод-галоген. Энергии связи в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$  и  $\text{CHCl}_3$  различаются значительно [233]. На этом основании предполагалось, что проведение реакций при сверхнизких температурах проявит существенное различие в энергии связи и отразится на реакционной способности исследуемых соединений.

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

Спектры неперегородных металлов в матрице и в газовой фазе различаются слабо, что позволяет использовать спектры, полученные в газовой фазе, при идентификации спектров в матрицах.

Влияние температуры на поведение различных частиц магния в аргоне при нагревании образцов позволило исследовать их активность в реакциях с различными полигалогенметанами. На рис. 27,а приведены электронные спектры поглощения конденсата атомов и малых кластеров магния с тетрахлоридом углерода в матрице аргона в интервале температур 12–35 К, а на рис. 27,б — нормированное изменение относительной активности разных частиц магния. Данные рисунков позволяют считать, что активность частиц магния в реакции с тетрахлоридом магния изменяется в ряду  $\text{Mg}_2 > \text{Mg}_3 > \text{Mg}_4 \geq \text{Mg}$ . По данным ИК-спектров, в системе магний-четырёххлористый углерод-аргон образуется гексахлорэтан и тетрахлорэтилен.

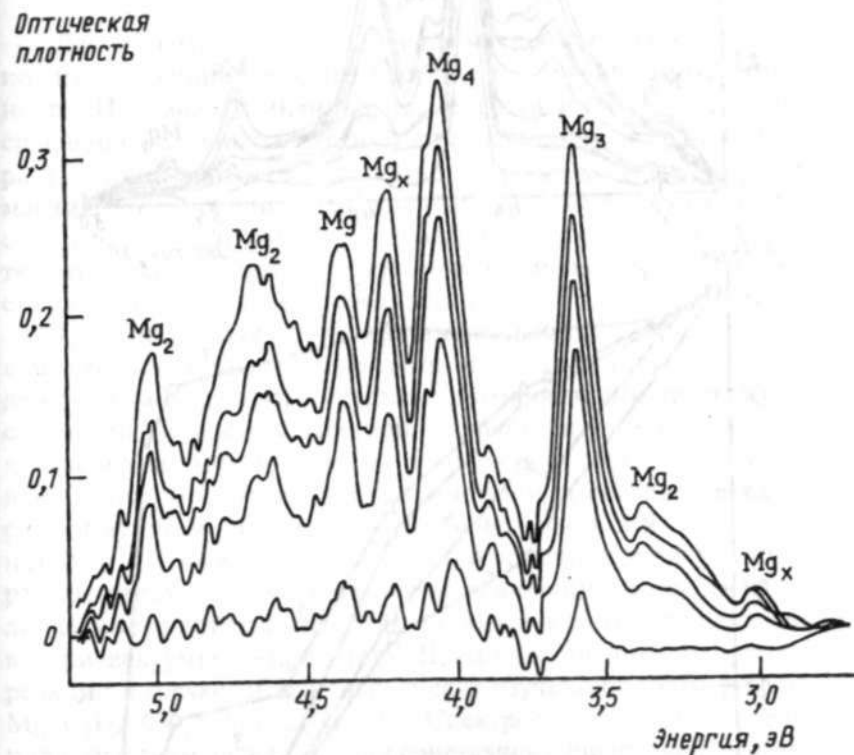


Рис. 26. Влияние температуры в интервале от 12 до 35 К (сверху вниз) на электронные спектры частиц магния в аргоне. Соотношение  $\text{Mg} : \text{Ar} = 1 : 1000$

Полученные результаты указывают, что механизм реакции при низких и сверхнизких температурах различен. При сверхнизких температурах не обнаружено внедрение частиц магния по связи углерод-галоген. Предполагается в согласии с теоретическими



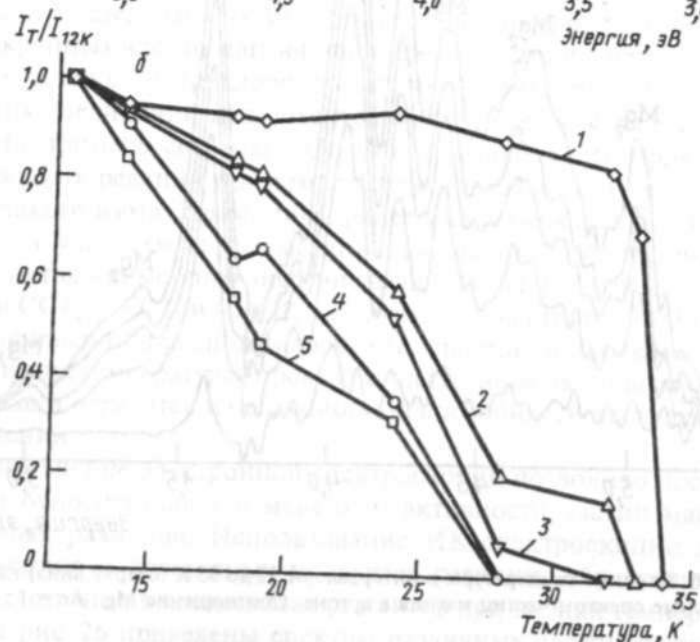
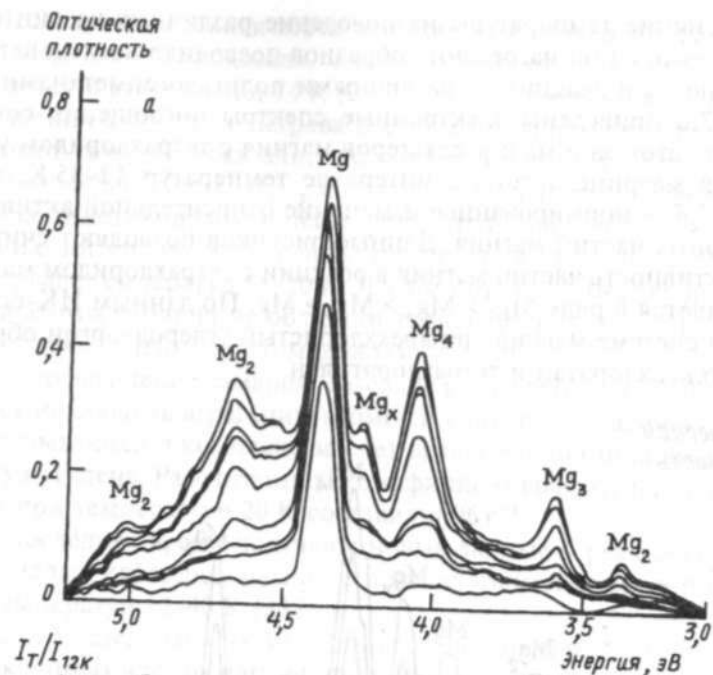
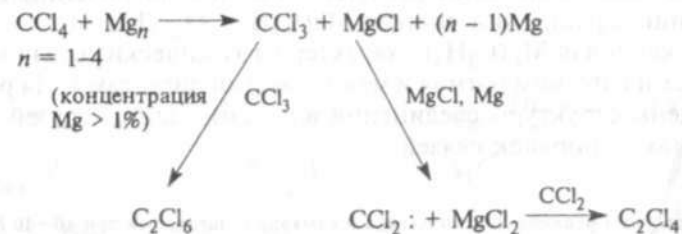


Рис. 27. Изменение УФ- и видимых спектров в температурном интервале 12–35 К в системе  $\text{Mg} : \text{CCl}_4 : \text{Ar} = 1 : 100 : 1000$  (а) и нормированная интегральная интенсивность поглощения частиц магния при разных температурах (б): 1 – Mg, 2 –  $\text{Mg}_4$ , 3 –  $\text{Mg}_3$ , 4 –  $\text{Mg}_2$ , 5 –  $\text{Mg}_2$

оценками, что происходит отрыв (одновременно или последовательно) двух атомов хлора и образование комплекса дихлоркарбена с дихлоридом магния. Последующие превращения комплекса ведут к образованию конечных продуктов по схеме



Для развития нанохимии первостепенное значение, конечно, имеет влияние размера частиц на их реакционную способность. По нашему мнению, не меньший интерес представляет сравнение активности частиц разной природы, но одного размера. Подобное сравнение для атомов и малых кластеров самария и магния осуществлено в работах [229, 234]. Выбор этих металлов связан с тем, что компактные магний и самарий при обычных температурах реагируют с галогенами одинаково, с образованием металлоорганических соединений.

Продукты, получаемые при взаимодействии частиц магния и самария с различными лигандами, приведены в табл. 8. Взаимодействие частиц одного металла с двумя разными лигандами исследовали методом матричной изоляции в реакциях атомов и кластеров магния и самария в условиях отдельного и одновременного присутствия в реакционной смеси диоксида углерода и этилена. Эксперименты проводились в интервале температур 10–40 К в сопоставимых условиях при различных разбавлениях аргоном. Количества осажденных веществ измеряли калиброванными кварцевыми микровесами, находящимися внутри вакуумного криостата. Преимущественное направление реакции в трехкомпонентных смесях изучено на примере систем  $\text{Mg}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CO}_2$  и  $\text{Sm}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CO}_2$ . Спектроскопические исследования с участием частиц магния сочетались с квантово-химическими расчетами. Изучено взаимодействие магния со смесью  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CO}_2 : \text{Ar} = 1 : 1 : 20$ . После конденсации ИК-спектр системы представлял наложение спектров этилена и диоксида углерода. При нагревании наблюдали появление полос поглощения 1592, 1368, 860  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенных при исследовании системы  $\text{Mg}-\text{CO}_2$  к анион-радикалу  $\text{CO}_2^-$ . Интенсивность этих полос была сопоставима с полученной в отсутствие этилена. Полос поглощения,

связанных с взаимодействием магния с этиленом, не обнаружено. При нагревании системы  $Mg-CO_2-C_2H_4$  наблюдали также три новых полосы поглощения: 1786, 1284, 1256  $cm^{-1}$ , относящиеся к продукту взаимодействия всех трех составляющих. Неэмпирические квантово-химические расчеты привели к заключению об образовании соединений состава  $Mg(C_2H_4)CO_2$ . Для этого соединения, как и для  $Mg(C_2H_4)_2$ , характерны химические связи между лигандами и атомом магния и между самими лигандами. На рис. 28 приведены структуры соединений и указаны длины связей (Å), а в скобках — порядок связей.

Таблица 8

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

Частица металла	Лиганд		
	$CO_2$	$C_2H_4, C_2D_4$	$CH_3X, X=Cl, Br$
Mg	$Mg^+CO_2^-$ при отжиге матрицы	цикл $Mg(C_2H_4)_2$ при отжиге матрицы	$CH_3MgX$ при облучении ( $\lambda=280nm$ )
$Mg_{2-4}$	$Mg^+CO_2^-$ при соконденсации		$CH_3MgX$ при облучении ( $\lambda>300nm$ )
$Mg_x$	$Mg^+CO_2^-$ при отжиге матрицы	комплексы $Sm(C_2H_4)-(C_2D_4)$ и $Sm(C_2H_4)_2-(C_2D_4)_2$	метан при соконденсации
Sm	$Sm^+CO_2^-, CO, SmCO_3$ при отжиге матрицы		
$Sm_2$	$Sm^+CO_2^-, CO, SmCO_3$		
$Sm_x$	$Sm^+CO_2^-$ при соконденсации		

В приближении Меллера–Плессе второго порядка (МП2) энергия стабилизации соединения  $Mg(C_2H_4)CO_2$  составляет 18 ккал/моль.

Анализ ИК-спектров соконденсата  $Sm-C_2H_4-CO_2-Ag$  и  $Sm-C_2D_4-CO_2-Ag$  показывает, что самарий, как и магний, реагирует преимущественно с диоксидом углерода. Полос поглощения комплексов самария с этиленом не обнаружено. Как и в двойной системе  $Sm-CO_2$ , найдены полоса поглощения CO и полосы поглощения анион-радикала  $CO_2^-$ . Таким образом, при исследовании тройных систем металл–диоксид углерода–этилен найдено, что и магний и самарий реагируют с  $CO_2$  и не образуют комплексов с этиленом. Сопоставление результатов, полученных при изучении тройных систем, с данными по системам, включающим только два компонента, свидетельствует о сложной зависимости относительной реакционной способности от размера частиц металла и от природы участвующих в реакции соединений.

На примере двойных систем в условиях матричной изоляции показано, что кластеры магния и самария активнее, чем их атомы в реакциях с диоксидом углерода и этиленом. В системе маг-

ний–диоксид углерода образуется только ион-радикальная пара. В сопоставимых условиях в системе самарий–диоксид углерода кроме ион-радикальной пары образуются оксид углерода и карбонат самария. Различаются и комплексы магния и самария с этиленом.

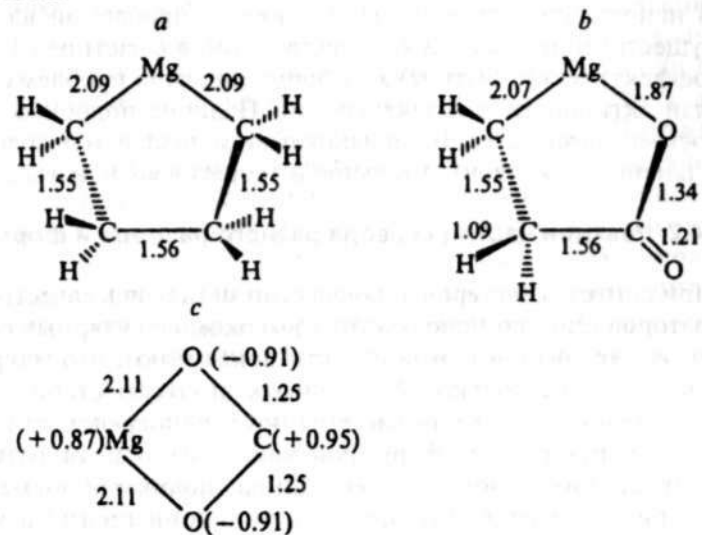


Рис. 28. Длины связей (Å) и заряды на атомах (приведены в скобках) в соединениях магния: а — с димером этилена, б — с этиленом и диоксидом углерода, в — с диоксидом углерода

Из данных табл. 8 видно, что с галогенметанами ( $CH_3Cl, CH_3Br$ ) частицы магния при сверхнизких температурах внедряются по связи углерод–галоген, давая реагент Гриньяра. Частицы самария в аналогичных условиях восстанавливают хлористый и бромистый метилы до метана. Таким образом, в отличие от компактных металлов на уровне наночастиц поведение магния и самария различно и свидетельствует о высокой специфичности реакций с участием атомов и малых кластеров металлов.

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

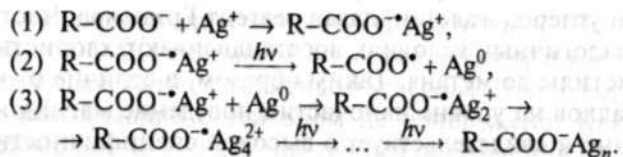
В химии, и в частности в химии свободных радикалов, известно, что в аналогичных реакциях более активные частицы обладают

меньшей селективностью и, наоборот, менее активные более селективны. Приведенные выше результаты по реакциям частиц магния и самария со смесями лигандов показывают, что для наноразмерных частиц металлов активность и селективность связаны неоднозначным образом.

В нанохимии, следовательно, наряду с проблемой влияния на осуществление реакций количества атомов в частице (размерный эффект) может быть также сформулирована проблема взаимосвязи активности и селективности. Наличие подобных «тонких» эффектов характерно для нанохимии металлов, и необходимо их дальнейшее экспериментальное и теоретическое изучение.

#### 4.4.2. Реакции частиц серебра разного размера и формы

При синтезе кластеров и наночастиц металлов в качестве стабилизаторов широко используются высокомолекулярные соединения. Исследования в этой области показывают, что макромолекулы могут не только обеспечивать высокую стабильность получающейся дисперсной системы, но и непосредственно участвовать в процессе ее формирования, контролируя размер и форму растущих наночастиц. Например, поликарбоновые кислоты акрилового ряда благодаря наличию ионизированных карбоксилатных групп взаимодействуют с катионами металлов, в частности серебра, 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 (3):



Таким образом, весь процесс формирования наночастиц от исходного катиона до конечной частицы протекает в непосредственном контакте с полимерной матрицей. Одним из основных факторов, определяющих данный процесс, является содержание в полимере ионизированных карбоксилатных групп, которое можно варьировать, меняя молекулярную массу ( $M$ ) поликарбоновых кислот, степень их ионизации или используя сополимеры. Влияние этих факторов на основные стадии процесса формирования наночастиц серебра рассмотрено в работе [235].

Методом потенциометрического анализа было показано, что связывание катионов серебра полиакрилат-анионами (ПА) с мо-

лекулярной массой 450 000 ( $\text{ПА}_{450\,000}$ ) и 1 250 000 ( $\text{ПА}_{1\,250\,000}$ ) при степени их ионизации  $\alpha = 1,0$  происходит кооперативно, т.е. с увеличением содержания серебра в растворе растет концентрация цепей, в предельной степени заполненных ионами  $\text{Ag}^+$ . Облучение водного раствора комплекса  $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПА}$ , полученного в этих условиях, полным светом ртутной лампы высокого давления вызывает фотовосстановление катионов  $\text{Ag}^+$ . При этом вначале в спектре появляется полоса поглощения с максимумом при 700 нм и плечом в области 300 нм, которую можно отнести к поглощению малых заряженных кластеров серебра  $\text{Ag}_8^{2+}$ . В отсутствие УФ-света кластеры  $\text{Ag}_8^{2+}$  стабильны в течение нескольких недель. Дальнейшее облучение сопровождается исчезновением полос поглощения кластеров  $\text{Ag}_8^{2+}$  и образованием более крупных кластеров  $\text{Ag}_{14}^{2+}$  и наночастиц серебра, характеризующихся полосами поглощения при 370 и 460 нм соответственно. Полученный коллоидный раствор стабилен в течение по меньшей мере нескольких недель. Увеличение общего содержания серебра во всей области кооперативного связывания вызывает пропорциональный рост концентрации кластеров и наночастиц, а динамика их формирования при этом не изменяется. Методом ПЭМ показано, что полученные наночастицы серебра имеют сферическую форму, а их средний размер не зависит от содержания серебра во всей области кооперативного связывания и, как это видно из данных табл. 9, составляет 1–2 нм в случае  $\text{ПА}_{450\,000}$  и 4–5 нм в случае  $\text{ПА}_{1\,250\,000}$  [236]. Типичная микрофотография таких частиц и их распределение по размерам приведены на рис. 29.

Таблица 9

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

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

Важно отметить, что во всей области кооперативного связывания диаметр частиц не превышает теоретически рассчитанного для частицы, которая образована в результате восстановления всех катионов серебра, связанных с одной макромолекулой. Таким образом, в условиях высокоэффективного кооперативного связывания катионов серебра полианионом восстановление катионов и рост частиц протекают внутри макромолекулярного клубка, выступающего в качестве нанореактора фотохимического

синтеза сферических наночастиц. Размер образующихся наночастиц можно регулировать, изменяя молекулярную массу ПА или, иными словами, число центров связывания катионов на полимерной цепи.

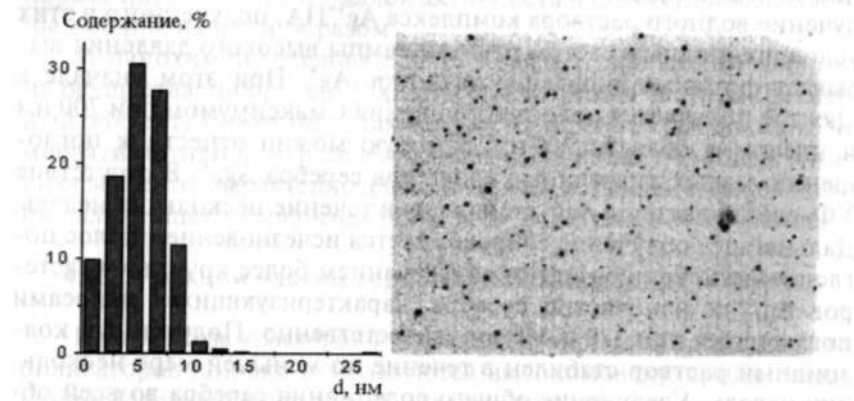


Рис. 29. Микрофотография и распределение по размерам частиц серебра, полученных 15-минутным облучением водного раствора комплекса  $\text{Ag}^+ \text{ПА}_{1250000}$  при  $[\text{ПА}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ,  $[\text{Ag}^+] = 6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ . Масштаб: в 1 см 83 нм

Связывание катионов серебра с полиакрилат-анионом с молекулярной массой 2000 происходит некооперативно, т.е. с увеличением содержания  $\text{Ag}$  равномерное заполнение макромолекул сопровождается значительным ростом концентрации свободных катионов серебра в растворе [75]. Фотовосстановление в этих условиях также приводит к образованию золь, состоящих из малых заряженных кластеров ( $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ нм}$ ) и наночастиц ( $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ нм}$ ) серебра. Из данных табл. 9 видно, что размер и степень полидисперсности наночастиц существенно возрастают по мере увеличения содержания серебра, по-видимому вследствие того, что в их формировании все более существенное влияние начинают оказывать свободные катионы серебра. Таким образом, в условиях некооперативного связывания катионов молекулярная масса полимера не определяет размер наночастиц.

Для уменьшения относительного содержания карбоксилатных групп  $\gamma$  в полимере разбавленный раствор полиакрилата натрия при рН 9,0 подвергали фотолузу на воздухе [117]. Исследование взаимодействия катионов серебра с декарбоксилированным полианионом ( $\text{ПА}_\gamma$ ) позволило установить, что существует пороговое значение  $\gamma \sim 0,7$ , ниже которого утрачивается кооперативность связывания ионов  $\text{Ag}^+$  и увеличивается эффективная константа диссоциации комплекса  $\text{Ag}^+ \text{ПА}_\gamma$ . При  $1,0 < \gamma < 0,7$  динамика спектральных изменений, сопровождающих фотовосстановление

катионов в комплексе  $\text{Ag}^+ \text{ПА}_\gamma$ , практически не изменяется; образующиеся в результате синтеза наночастицы серебра имеют сферическую форму, однако их размер увеличивается от  $1,3 \pm 0,9$  до  $3 \pm 2 \text{ нм}$ . Процесс формирования наночастиц качественно изменяется при степени декарбоксилирования ПА ниже порогового значения. Так, при облучении комплекса  $\text{Ag}^+ \text{ПА}_{\gamma=0,5}$  не удается спектрально зафиксировать образование малых кластеров серебра, в системе сразу образуются агрегаты крупных (10–30 нм) частиц серебра, спектр поглощения которых характеризуется широкой полосой в области 350–550 нм. При дальнейшем облучении в спектре разрешается полоса поглощения с максимумом при 375 нм, а длинноволновый край поглощения смещается в ближнюю ИК-область. Такие спектры характерны для систем, содержащих удлиненные частицы серебра. Действительно, из приведенной на рис. 30 микрофотографии видно, что в этих условиях преимущественно образуются наностержни толщиной 20–30 нм и длиной до нескольких микрометров, а также агрегаты удлиненных частиц.

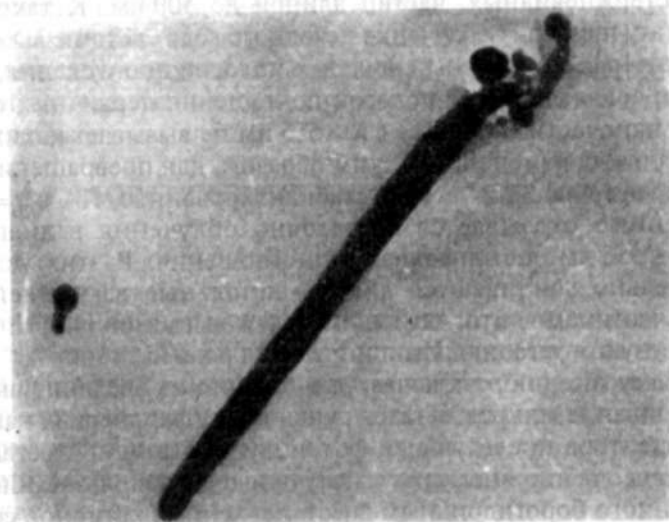


Рис. 30. Микрофотография частиц серебра, полученных в результате 15-минутного фотовосстановления  $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  раствора  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$   $\text{ПА}_{\gamma=0,5}$ . Масштаб: в 1 см 200 нм

Исследование влияния степени ионизации ПАК на процесс формирования и форму наночастиц серебра показало, что и в этом случае при  $\gamma < 0,7$  происходит формирование стержневидных частиц [236]. Таким образом, форма наночастиц серебра определяется содержанием в полимере ионизированных карбоксилатных

групп независимо от способа его изменения (фотодекарбоксилирование или протонирование полианиона). В условиях эксперимента наностержни могут формироваться вследствие как агрегации первичных сферических частиц под действием света, так и фотовосстановления на их поверхности катионов серебра. Для того чтобы определить, какой из этих процессов является определяющим, исследовано действие света на дисперсный состав золь, состоящих из сферических наночастиц серебра и не содержащих ионов  $\text{Ag}^+$  [237]. Полное восстановление катионов серебра проводили борогидридом натрия.

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

К качественно иному результату приводит использование золя, полученного борогидридным восстановлением катионов серебра в присутствии немодифицированного  $\text{PA}_{450\ 000}$ . Внесение в золь различных количеств  $\text{AgNO}_3$  и последующее облучение светом в диапазоне  $363 \leq \lambda \leq 555 \text{nm}$  приводит к росту интенсивности полосы поглощения сферических наночастиц, свидетельствующему об увеличении их объемной доли вследствие фотовосстановления катионов. Важно отметить, что облучение светом с  $\lambda > 363 \text{nm}$  водного раствора комплекса  $\text{Ag}^+\text{ПАК}_{450\ 000}$  не приводит к фотовосстановлению катионов серебра, поскольку полоса его поглощения находится в области  $\lambda < 300 \text{nm}$ . Таким образом,

наночастицы серебра оказывают фотосенсибилизирующее действие на процесс восстановления катионов  $\text{Ag}^+$  карбоксилатными группами ПАК, сдвигая красную границу фотовосстановления к 555 нм. Однако образование стержневидных частиц в этих условиях не происходит, по-видимому, вследствие того, что защитная оболочка, формируемая  $\text{PA}_{450\ 000}$  на поверхности сферических наночастиц серебра, эффективно препятствует их агрегации.

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

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

## 4.5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 4.5.1. Общие замечания

Объяснение и предсказание свойств и реакционной способности молекулярных систем, представляющих интерес для нанохимии, достаточно активно проводится всеми средствами современного теоретического моделирования. Ключевое значение имеет информация о потенциалах взаимодействия частиц системы, и соответственно методы расчетов подразделяются на полуэмпирические и неэмпирические.

В первом случае потенциалы записываются в аналитическом виде на основании известных формул теории, параметры которых согласуются с выборкой экспериментальных данных. Наиболее распространены формулы, используемые в методах молекулярной механики, классической молекулярной динамики, или потенциалы, применяемые в физике твердого тела. Подобный подход используется при моделировании свойств атомных кластеров, как гомогенных, так и гетерогенных. Прежде всего рассчитываются равновесные геометрические конфигурации кластеров

как точки минимумов на многомерных поверхностях потенциальной энергии. Здесь следует иметь в виду, что для наносистем характерно наличие большого числа таких минимумов и соответственно наличие множества структурных модификаций. Как правило, локальные минимумы разделены невысокими потенциальными барьерами, и даже при небольших температурах могут наблюдаться переходы между структурами. Следовательно, требуется перечислить достаточно большое число минимумов, что представляет непростую задачу. Далее для найденных точек рассчитываются энергетические характеристики и делаются прогнозы о термодинамической стабильности системы. Весьма информативны молекулярно-динамические расчеты траекторий частиц в кластерах, которые проводятся при заданной температуре. Анализ траекторий, построение различных функций распределения, автокорреляционных функций позволяют охарактеризовать кластер, проследить отличие его свойств от свойств конденсированной среды из тех же атомов, проанализировать зависимость свойств от размера кластера. Наиболее существенным ограничением моделирования с аналитическими потенциалами является то обстоятельство, что химические реакции с участием кластеров рассматривать нельзя: параметры потенциалов не откалиброваны для описания изменений в электронных структурах частиц.

Потенциалы взаимодействия, построенные неэмпирическими методами квантовой химии, естественно, более универсальны и принципиально позволяют решать все проблемы строения и химических реакций молекулярных систем. Основные ограничения здесь связаны с размерами системы. По-видимому, можно утверждать, что для частиц, включающих до десятка атомов, современные квантово-химические методы могут давать достаточно надежные результаты. При этом возможно нахождение координат стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии основных электронных состояний кластеров (т.е. точек локальных минимумов и барьеров на путях перегруппировок), расчеты относительных энергий в этих точках, расчеты энергетических профилей путей химических реакций в системе, прогнозы колебательных и электронных спектров, анализ деталей распределения электронной плотности. Стоимость подобных расчетов достаточно высока, поскольку требуется применение методов с учетом эффектов электронной корреляции (прежде всего теории функционала электронной плотности), но технически их осуществление вполне возможно. Для систем с двумя-тремя десятками атомов неэмпирические расчеты также технически осуществимы, но в этом случае придется значительно поступиться точностью получаемых результатов. Равновесные геометрические конфигурации низколежащих минимумов на потенциальных по-

верхностях можно определить достаточно хорошо, равно как и оценить термодинамическую стабильность кластеров. Однако прогноз спектров и реакционной способности кластерных частиц будет выполнен с меньшей точностью, хотя качественные тенденции воспроизведены правильно.

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

Приведенные ниже некоторые конкретные примеры, относящиеся к моделированию свойств, спектров и реакционной способности кластерных частиц, иллюстрируют теоретические работы в этой области.

#### 4.5.2. Моделирование структуры смешанных частиц металлов

Для расчетов равновесных геометрических конфигураций и энергий связи кластеров  $(M_1)_m(M_2)_n$ , где  $M_1, M_2 = Ag, Cd, Cu, Mg, Na, Pb, Sn, Zn$  ( $m + n \leq 4$ ), в работе [181] были использованы неэмпирические методы квантовой химии. Для каждого кластера определяли тип электронного состояния (по спину) наименьшей энергии и для выделенной мультиплетности рассчитывали геометрическую конфигурацию, отвечающую минимуму на поверхности потенциальной энергии методом Хартри-Фока-Рутана. Во всех случаях были использованы эффективные потенциалы остова и соответствующие базисы для валентных орбиталей в приближении Стивена-Баша-Краусса (СБК). Расчетом частот колебаний проверялось, действительно ли найденная конфигурация отвечает истинной точке минимума. Для найденных координат вычислялись энергии систем по теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка (МП2), что позволяет учитывать основные вклады эффектов электронной корреляции. Расчеты выполнялись по программе PC GAMESS [238], представляющей собой версию известной квантово-химической программы GAMESS

[239], ориентированную на персональные компьютеры и рабочие станции на основе процессоров Intel.

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

Таблица 10

Энергии связи (ккал/моль) пар атомов металлов

Металл М	Энергии связи (ккал/моль) пар атомов металлов							
	Ag	Cd	Cu	Mg	Na	Sn	Pb	Zn
Ag	29,4	4,6	39,9	6,5	21,2	18,7	29,6	4,4
Cd	—	—	6,7	—	—	4,8	8,1	—
Cu	—	—	36,8	9,7	23,9	32,2	36,2	6,8
Mg	—	—	—	—	—	5,3	4,5	—
Na	—	—	—	—	3,2	18,5	15,7	<3
Sn	—	—	—	—	31,3	21,1	5,5	—
Pb	—	—	—	—	—	29,3	8,3	—
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—

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

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

Таблица 11

Энергии связи (ккал/моль) серебросодержащих кластеров

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

Таблица 12

Энергии связи (ккал/моль) медьсодержащих кластеров

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

Комбинации серебра со свинцом являются достаточно удобными с точки зрения проведения экспериментов. Поэтому для исследования четырехатомных систем были выбраны только композиции  $Ag_2Pb_2$ ,  $AgPb_3$ ,  $Ag_3Pb$ . Для  $AgPb_3$  была найдена структура искаженной пирамиды, для  $Ag_2Pb_2$ ,  $Ag_3Pb$  — структуры типа «бабочки». Рассчитанные энергии связи по отношению к важнейшим каналам диссоциации сопоставлены в табл. 13. По этим результатам ясно, что все такие композиции должны быть стабильными, но наибольшими энергиями связи характеризуется система с равными долями серебра и свинца.

В продолжение этих исследований было выполнено моделирование структурных и электронных свойств смешанных серебряно-свинцовых кластеров  $Ag_nPb_m$  ( $n + m \leq 28$ ) [240]. Экспериментально изучались реакции атомов свинца с коллоидными частицами серебра в водном растворе и, судя по сдвигам полосы поглощения электронного спектра (в сторону более коротких длин волн),

наблюдалось образование смешанных металлических систем [241]. Знание спектральных характеристик гетероядерных кластеров как можно большего размера необходимо для уверенной идентификации продуктов соконденсации. Задача предсказания спектров

Таблица 13

Энергии связи (ккал/моль) кластеров  $Ag_2Pb_2$ ,  $AgPb_3$ ,  $Ag_3Pb$

Диссоциация	$Ag_2Pb_2$	$AgPb_3$	$Ag_3Pb$
На атомы	147,2	132,6	117,2
На двухатомные молекулы	88,5 ( $Ag_2+Pb_2$ ) 87,9 ( $2AgPb$ )	73,8 ( $AgPb+Pb_2$ )	58,1 ( $AgPb+Ag_2$ )
На атом и трехатомную молекулу	72,4 ( $Ag_2Pb+Pb$ ) 60,6 ( $Ag+AgPb_2$ )	50,3 ( $Ag+Pb_3$ ) 46,1 ( $AgPb_2+Pb$ )	42,4 ( $Ag+Ag_2Pb$ )

гетерокластеров  $(M_1)_n(M_2)_m$  суммарного размера  $(n+m)$  даже порядка 10 крайне сложна для теории, поскольку необходимо принимать во внимание огромное число структур, возникающих при размещении атомов двух сортов в пределах кластера одного размера. Все эти изомеры представляют точки глобальных и локальных минимумов на весьма пологих поверхностях потенциальной энергии, которые непросто определить с помощью известных алгоритмов. В работе [240] была применена стратегия, не претендующая на высокую точность оценок для каждого отдельного кластера, но позволяющая сформулировать основные тенденции в свойствах биметаллических систем при изменении соотношений компонентов. Положение полосы в УФ-спектре каждого кластера определялось по разности орбитальных энергий  $\Delta E$  высшей занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей, рассчитываемых расширенным методом Хюккеля (PMX) по программе ITEREX-88 с учетом релятивистских поправок к параметрам [242].

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

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

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

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

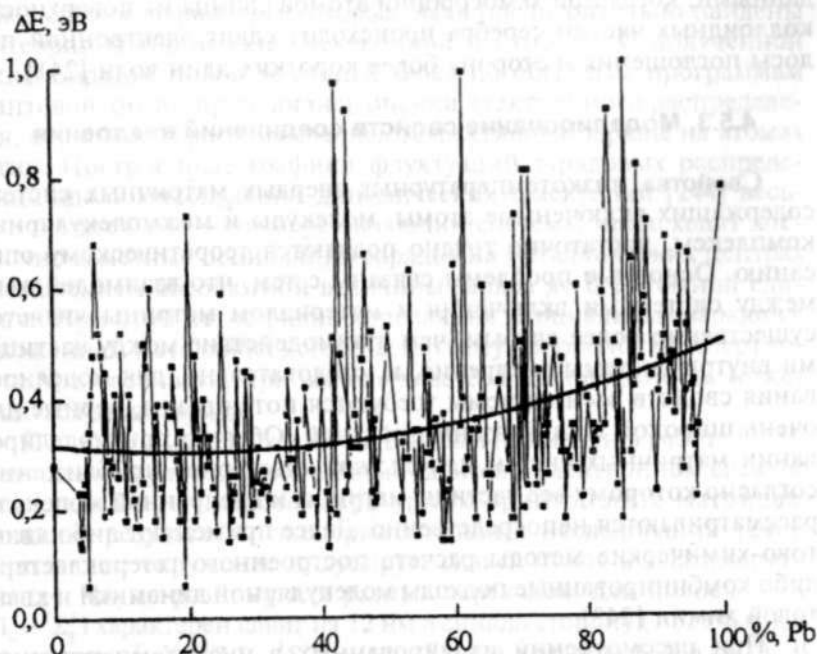


Рис. 31. Зависимость абсолютного значения разности энергий высшей занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей от процентного содержания свинца в гетерокластерах  $Ag_mPb_{n-m}$

Для анализа смешанных кластеров  $Ag_mPb_n$  геометрические конфигурации, найденные для чистого серебра, сохранялись неизменными. В каждой структуре  $Ag_n$  ( $n = 4-28$ ) случайным образом заменялся один-два атома серебра на атомы свинца и из кластера  $Ag_n$ , отвечающего структуре глобального минимума и несколькими низколежащим локальным минимумам, получалось  $n$  кластеров  $Ag_mPb_{n-m}$ , ( $m = 0, \dots, n$ ). Для каждой системы  $Ag_mPb_{n-m}$  было определено процентное содержание свинца, затем проведено усреднение значений разности  $\Delta E$  по структурам  $Ag_mPb_{n-m}$ , имеющим одно и то же содержание свинца. Полученный результат приведен на рис. 31, на котором изображена зависимость  $\Delta E$  от процентного содержания свинца в кластерах  $Ag_mPb_{n-m}$ . На фоне



скачкообразных изменений энергетического зазора для большой совокупности структур на рисунке проведена сглаженная линия метода наименьших квадратов. Видно, что по мере увеличения доли свинца в смешанных кластерах значение  $\Delta E$  увеличивается. Таким образом, полоса в электронном спектре поглощения этих систем должна испытывать синий сдвиг. Подобное поведение спектров кластеров  $Ag_mPb_{n-m}$  согласуется с экспериментальными данными, когда при хемосорбции атомов свинца на поверхности коллоидных частиц серебра происходит сдвиг электронной полосы поглощения в сторону более коротких длин волн [241].

#### 4.5.3. Моделирование свойств соединений внедрения

Свойства низкотемпературных твердых матричных систем, содержащих включенные атомы, молекулы и межмолекулярные комплексы, достаточно трудно поддаются теоретическому описанию. Основные проблемы связаны с тем, что взаимодействие между системами включения и материалом матрицы является существенно более слабым, чем взаимодействие между частицами внутри системы внедрения, и, следовательно, для моделирования свойств всей системы требуются потенциалы, верные для очень широкой шкалы взаимодействий. Обычно при моделировании матричных систем используют кластерное приближение, согласно которому все частицы матрицы и внедренной молекулы рассматриваются непосредственно. Далее применяют либо квантово-химические методы расчета построенного гетерокластера, либо комбинированные подходы молекулярной динамики и квантовой химии [243].

При рассмотрении изолированных в низкотемпературных аргоновых матрицах малых кластеров лития ( $Li_3$ ,  $Li_4$ ,  $Li_5$ ) в работе [244] основное внимание было уделено распределению заряда в литиевых частицах, весьма важному для предсказания реакционной способности металлических кластеров. На первом этапе неэмпирическими методами квантовой химии были определены равновесные геометрические конфигурации плоских литиевых кластеров: равностороннего треугольника для  $Li_3$ , ромба для  $Li_4$ , трапеции для  $Li_5$ . При последующих молекулярно-динамических расчетах эта геометрия металлических кластеров не менялась. Затем сконструировали гетерокластеры состава  $Li_nAg_m$  ( $n = 3, 4, 5$ ;  $m = 18-62$ ), так чтобы металлические частицы были полностью окружены атомами инертного газа. Потенциалы взаимодействия  $Li-Ag$  и  $Ag-Ag$  аппроксимировались функциями Леннарда-Джонса с параметрами, заимствованными из экспериментальных и теоретических литературных данных. С этими потенциалами проводились расчеты молекулярно-динамических траекторий с времен-

ным шагом  $10^{-15}$  с, причем каждая траектория включала до  $10^4$  шагов, отсчитываемых после термализации системы. Температурный интервал составлял 3–25 К. Для характерных структур гетерокластеров вдоль траекторий подсчитывались вклады в электронную плотность литиевых частиц от окружающих аргоновых атомов. Для этого к матрице Фока кластера лития добавлялись эффективные одноэлектронные потенциалы от каждого атома аргона, параметры которых были предварительно найдены по теории функционала электронной плотности. С полученной таким образом новой матрицей Фока по обычным программам квантовой химии проводились оценки электронного распределения, в частности рассчитывались эффективные заряды на атомах лития. Построенные графики флуктуаций зарядовых распределений вдоль молекулярно-динамических траекторий [244] весьма показательны — по мере эволюции системы происходят достаточно заметные осцилляции зарядов на металлических центрах с изменением абсолютной величины заряда до 0,2 атомной единицы. При этом четко видна корреляция парциальных зарядов с положением металлического кластера внутри оболочки инертного газа; в частности, при выходе кластера на поверхность может меняться знак заряда.

Подобный методический подход был применен в работе [245], посвященной расчетам матричных сдвигов в электронном спектре молекулы  $Na_2$  в низкотемпературных криптоновых матрицах. Согласно результатам экспериментальных исследований [246], криптоновое окружение индуцирует сдвиги полос в электронном спектре  $Na_2$  по-разному для разных переходов: для полосы В-Х ( $^1\Pi_u - ^1\Sigma_g^+$ ) характерен сдвиг на 12 нм в синюю сторону ( $+523 \text{ см}^{-1}$ ), а для полосы А-Х ( $^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$ ) — на 17 нм в красную ( $-406 \text{ см}^{-1}$ ). В предложенной модели [245] матрица моделировалась гетерокластером  $Na_2Kr_{62}$  и положение полосы в электронном спектре  $Na_2$  ассоциировалось с разностью орбитальных энергий двухатомной молекулы:  $\pi_u - \sigma_g$  для перехода В-Х и  $\sigma_u - \sigma_g$  для перехода А-Х. Для расчетов электронной структуры внедренной в матрицу молекулы использовались неэмпирические методы квантовой химии (приближение Хартри-Фока-Рутана с использованием базисов 3-21G или 6-31G\*), для расчетов конфигураций гетерокластеров  $Na_2Kr_{62}$  — методы молекулярной динамики. С полученными «мгновенными» структурами проводились расчеты электронного распределения в молекуле  $Na_2$  в гетерокластере, т.е. к элементам матрицы Фока добавлялись эффективные одноэлектронные потенциалы, моделирующие влияние криптоновых атомов, затем вычислялись орбитальные энергии и оценивались положения полос в спектре. Некоторые результаты приведены в табл. 14, из которой видно, что моделирование позволяет качественно правильно

оценить матричные эффекты: сдвиги полос в электронном спектре  $\text{Na}_2$  вследствие влияния криптонового окружения происходят в разные стороны для переходов А-Х и В-Х. Рассчитанные величины сдвигов весьма близки к экспериментальным данным, и, вообще говоря, добиться лучшего согласия достаточно трудно.

Таблица 14

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

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

Теоретические работы [244, 245] демонстрируют тонкие эффекты в наносистемах, а именно влияние сольватных оболочек инертных газов на электронные свойства матрично-изолированных частиц. Эти работы, выполненные в начале 90-х гг., также интересны с методической точки зрения, поскольку фактически в них использованы комбинированные (или гибридные) подходы квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ). Центральная часть (кластер металла) рассматривается на квантовом уровне, влияние периферии (атомов растворителя) на электронную структуру центра учитывается через одноэлектронные эффективные потенциалы, а конфигурации всей системы определяются при классическом молекулярно-динамическом моделировании. Как указывалось в начале данного раздела, подобные подходы КМ/ММ спустя десятилетие становятся одним из самых популярных способов моделирования свойств больших молекулярных систем [247].

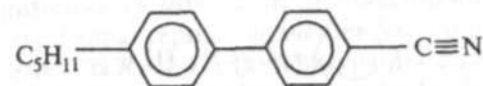
Полностью неэмпирический анализ электронной задачи, следующий за молекулярно-динамическим моделированием, был использован при рассмотрении свойств молекулы  $\text{NBg}$  в аргоновых кластерах [248]. В рамках модели с числом атомов аргона до 170 оказалось возможно практически количественно воспроизвести индуцированный матрицей синий сдвиг (около  $+9 \text{ см}^{-1}$ ) для колебательной полосы молекулы  $\text{NBg}$ .

#### 4.5.4. Моделирование структурных элементов металлоорганических соконденсатов

Реакции переходных металлов с органическими мезогенными молекулами представляют особый интерес ввиду возможного их использования в синтезе новых материалов на основе жидких

кристаллов. Подобные жидкокристаллические материалы обладают важными электрофизическими характеристиками и могут найти применение в оптоэлектронике. Квантово-химические расчеты электронных и колебательных спектров модельных комплексов серебра с центральным цианофенильным фрагментом, входящим в состав мезогенных цианобифенилов и ряда их производных, позволяют напрямую сопоставить результаты с экспериментальными данными по низкотемпературной соконденсации 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB) с атомарным серебром в инертных матрицах [192, 194, 197, 229].

Молекула цианобифенила

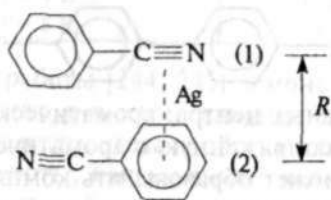


содержит два активных центра: ароматические кольца и полярную цианогруппу, сопряженную с ароматической системой. Переходный металл может образовывать комплексы с цианобифенилами по  $\pi$ -донорному и  $\pi$ -акцепторному механизму. Реакции между атомами переходных металлов и мономерами или димерами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

Полная оптимизация геометрии и анализ колебаний в неэмпирическом приближении Хартри-Фока были выполнены для молекулы 5CB и для ее наиболее важного фрагмента, цианобензола  $\text{PhCN}$ . Полученные значения сильной ИК-полосы, относящейся к колебаниям  $\text{CN}$ -группы,  $2497 \text{ см}^{-1}$  (5CB) и  $2501 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{PhCN}$ ) необходимы для сравнения с полосой  $\text{CN}$ -колебаний в комплексах серебра. Полная оптимизация геометрии и анализ колебаний фрагментов  $(\text{PhCN})\text{Ag}$ ,  $(\text{PhCN})\text{Ag}^+$  и  $(\text{PhCN})\text{Ag}_2$  привели к заключению, что глобальный минимум для этих систем

соответствует комплексам  $\sigma$ -типа с линейным расположением фрагмента C-N... Ag и с C-N-частотами колебаний, сдвинутыми относительно исходного значения для PhCN на +9, -7 и +20  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Поэтому такие конфигурации вряд ли могут реализоваться в пленках Ag-5CB.

В дальнейшем рассматривались структуры, соответствующие  $\pi$ -комплексам. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, молекулы производных цианобифенилов в кристаллах упакованы в пары по принципу «голова к хвосту» [249]. Поэтому мы рассмотрели модель комплекса серебра с двумя молекулами цианобензола, представленную ниже:



Система обладает плоской симметрией с атомом серебра, помещенным на равных расстояниях от лигандов, а именно от центра CN-фрагмента лиганда (1) и от центра бензольного кольца лиганда (2). В расчетах почти все геометрические параметры были фиксированы и равны значениям в свободной молекуле PhCN, варьированию подлежало расстояние  $R$  между плоскостями лигандов (1) и (2).

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

Красный сдвиг частот колебаний CN-группы в комплексах серебра с цианобифенилом качественно понятен. При образовании пленки атомы серебра входят в полости между парами органических лигандов таким образом, что достигается асимметрич-

ное окружение по отношению к CN-группам (упрощенная картина была представлена на схеме). Донирование небольшой части электронной плотности с серебра на антисвязывающие орбитали CN одного лиганда приводит к возрастанию соответствующего межъядерного C-N-расстояния и уменьшению кривизны потенциальной поверхности вдоль этой координаты, т.е. к уменьшению частоты колебаний. Донирование большей части заряда с Ag на  $\pi^*$ -систему другого лиганда ведет к перераспределению электронной плотности в образовавшемся отрицательном ионе с уменьшением соответствующей частоты CN-колебаний.

Кроме того, в работе [194] была проведена оценка матричного сдвига частот колебаний на количественном уровне. Для этой цели снова применялась модель, представленная ранее на схеме. Были выделены 3 характерных значения расстояний между лигандами  $R$ , а именно  $R = 4,4 \text{ \AA}$  (конфигурация с переносом заряда),  $R = 4,8 \text{ \AA}$  (нейтральная конфигурация) и  $R = 4,7 \text{ \AA}$  (критическая точка для электронного перехода), и проанализированы сечения поверхности потенциальной энергии, соответствующие C-N-координате. При расстояниях 4,4 и 4,8  $\text{ \AA}$  использовался ограниченный метод Хартри-Фока для открытых оболочек на соответствующих конфигурациях, при расстоянии 4,7  $\text{ \AA}$  — метод МКССП с усреднением по двум конфигурациям. Сначала проводилась частичная неградиентная оптимизация геометрии по отношению к расстояниям C-N, C-C (между ближайшими углеродными атомами бензольного кольца и цианогруппы) при сохранении других параметров фиксированными. Затем были рассчитаны точки на потенциальной поверхности около найденной равновесной координаты C-N и получены численные оценки кривизны потенциальной поверхности и частот колебаний групп CN. В табл. 15 представлены результаты этого моделирования,

Таблица 15

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

Фрагмент комплекса (PhCN) <sub>2</sub> Ag	$\omega$ ( $\Delta\omega$ ), $\text{см}^{-1}$ , при $R$ , $\text{ \AA}$		
	4,4	4,7	4,8
(1)	2351 (-150)	2392 (-109)	2416 (-85)
(2)	2326 (-175)	2412 (-89)	2471 (-30)

из которых видно, что заключения качественного характера, описанные выше, подтверждаются численными данными. В случае комплекса с переносом заряда ( $R = 4,4 \text{ \AA}$ ) вычисленные красные

сдвиги в частотах колебаний CN ( $-150$  и  $-175$  см $^{-1}$ ) хорошо коррелируют с экспериментально наблюдаемыми для пленок Ag5CB ( $-150$  и  $-200$  см $^{-1}$ ).

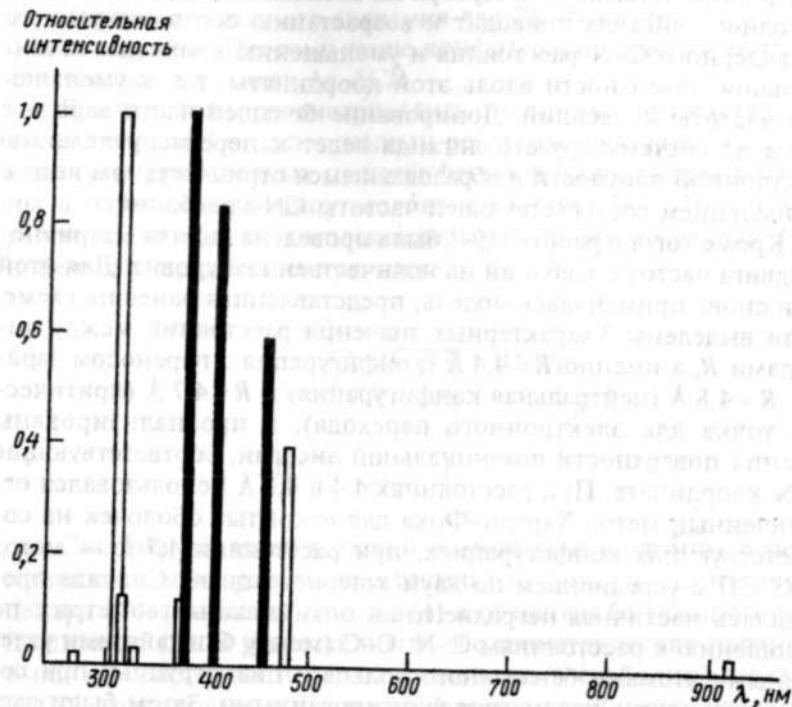


Рис. 32. Электронный спектр комплекса  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ . Темным цветом обозначены полосы экспериментального УФ-спектра соконденсата 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB) с серебром, которые отсутствуют в спектрах индивидуально 5CB и серебра. Светлые столбики — фрагменты рассчитанного спектра  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ . Интенсивность линий экспериментального спектра и величины сил осцилляторов в рассчитанном спектре нормированы на единицу

Расчет электронного спектра для модельной структуры цианобифенила, приведенный ранее на схеме, был проведен методом конфигурационного взаимодействия (КВ) первого порядка. Интерес представляли разности энергии между основным и возбужденными электронными состояниями комплекса  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ , соответствующие силы осцилляторов и заряды на фрагментах комплекса. Метод КВ первого порядка в нашем случае подразумевает однократные возбуждения электронов относительно исходной волновой функции, состоящей из 44 конфигураций, построенной по схеме МКССП. В результате волновая функция в методе КВ содержит 96 844 конфигурационных функции состояния (КФС).

На рис. 32 приведены рассчитанный электронный спектр модельного комплекса и экспериментальный УФ-спектр погло-

щения соконденсата  $\text{Ag}-5\text{CB}-\text{декан}$  (1 : 1 : 10). При сравнении можно выделить полосы, сопоставимые с наблюдаемыми экспериментально в области 300–450 нм (2,5–3,5 эВ) и отнесенными к продукту взаимодействия 5CB с серебром. Линии в указанной области согласно расчету зарядов на атомах в возбужденных состояниях, выполненному по схеме натуральных связевых орбиталей, соответствуют переходам с переносом заряда типа лиганд-металл либо лиганд-лиганд.

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

Теоретическое моделирование физико-химических свойств и реакционной способности наночастиц металлов активно развивается. В ближайшей перспективе основное внимание, вероятно, будет направлено на совершенствование комбинированного использования методов квантовой химии и молекулярной динамики для анализа свойств безлигандных кластеров. Подобные кластеры, как правило, нестабильны, их не удастся получить в больших количествах, что затрудняет изучение и сравнение экспериментальных данных с теоретическими моделями.

Дальнейшее развитие должны найти и различные варианты криохимического синтеза наночастиц с размером менее 1 нм. Сочетание экспериментальных данных с теоретическим моделированием, разработка новых способов получения и стабилизации криочастиц и методов управления их размерами позволит ставить и решать важные вопросы нанохимии, связанные с влиянием на активность и селективность наносистем количества атомов в частицах металлов, температуры, природы стабилизирующего лиганда, процессов самоорганизации.

## ХИМИЧЕСКИЕ НАНОРЕАКТОРЫ

### 5.1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Высокая активность кластеров и частиц металлов в первую очередь связана с нескомпенсированностью поверхностных связей, которая создает исследователям много проблем, связанных с защитой от агрегации. Фактически атомы, кластеры и частицы металлов делятся на свободные, или безлигандные, и изолированные, или сольватированные.

Естественно, и стабильность и активность подобных частиц будут различаться. Превращение исходных частиц в продукты реакции, как правило, связано с преодолением потенциального барьера, который носит название энергии активации ( $E$ ) химической реакции. Наличие потенциального барьера обусловлено тем, что каждая химическая частица: молекула, радикал, атом, ион — энергетически более или менее устойчивое образование.

Перестройка реагирующих частиц требует разрыва или ослабления отдельных химических связей, на что необходимо затратить энергию.

Вернемся снова к схеме  $M + L$ , представленной в гл. 2. Это многофакторный процесс конкурирующих последовательно-параллельных реакций, идущих с энергией активации  $E = 0$ .

Очевидно, что каждое образование на схеме можно отождествлять со своеобразным исходным состоянием и рассматривать его как нанореактор. Подобным же образом осуществляются реакции в газовой фазе, где с увеличением количества атомов идет формирование металлического ядра как носителя свойств компактного металла. Велика и доля отдельных поверхностных атомов, определяющих взаимодействие со средой, т.е. химические свойства. Системы, получаемые по схеме  $M + L$ , неравновесные. По закону Аррениуса, с понижением температуры скорость реакции уменьшается. Отсюда вытекает применение низких температур для стабилизации активных частиц и продуктов их взаи-

модействия с лигандами. При этом очевидно, что чем активнее частица, тем ниже должна быть температура, при которой возможна ее стабилизация. Преимущества метода низкотемпературной соконденсации в исследовании наночастиц определяются:

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

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

Атомы большинства металлов стабилизируются при температуре 4–10 К в инертных матрицах при разбавлении, например, аргоном в 1000 раз. Это метод матричной изоляции [95, 96], который широко применяется для стабилизации активных частиц не только атомов и малых кластеров металлов, но и свободных радикалов типа  $OH$ ,  $CH_3$ ,  $NH_2$  и т.д.

Обсуждение использования метода матричной изоляции предварим общими замечаниями о влиянии температуры и размера частиц на реакционную способность. Экспоненциальная зависимость скорости реакции от температуры влияет на процесс в разных интервалах температуры по-разному. Если сравнивать две параллельные бимолекулярные реакции, различающиеся по энергии активации на 1 ккал, то при температурах, близких к комнатной, эти реакции невозможно различить, а при низких они идут с различными скоростями. В химии низких температур это явление носит название энергетического отбора и составляет основу создания безотходных технологий [96]. Например, хлорирование этилена вблизи температуры жидкого азота осуществляется с образованием хроматографически чистого дихлорэтана. Радиационное гидроборирование этилена при низких температурах дает медицинский бромистый этил, используемый для анестезии. Оба примера связаны с исключением дорогой ректификации. Применение низких температур для установления механизма реакции и оптимальных температур их осуществления на примере галогенирования и гидрогалогенирования олефинов рассмотрено в монографии [250].

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

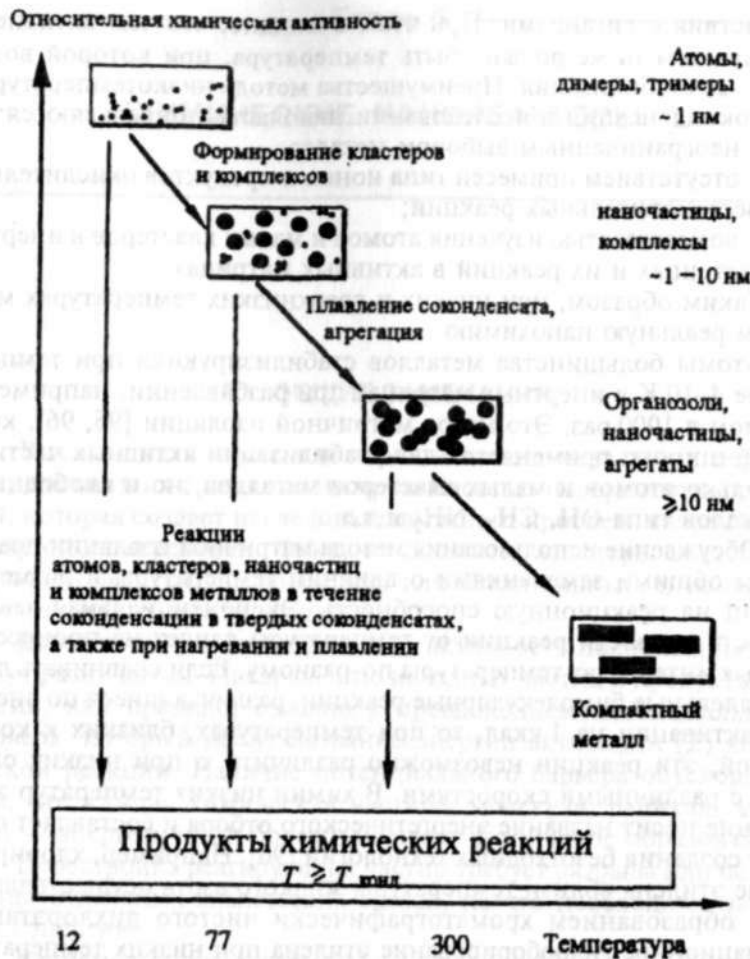


Рис. 33. Влияние размера частиц металла на их химическую активность при разных температурах

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

Наиболее интересные результаты в нанохимии получены в газовой фазе и методом матричной изоляции. Метод состоит в

накоплении веществ в условиях, которые мешают реакциям. Например, в твердом инертном веществе при низких температурах матрица препятствует диффузии и активные частицы практически неподвижны (стабильны), заморожены в среде, которая не способна с ними реагировать.

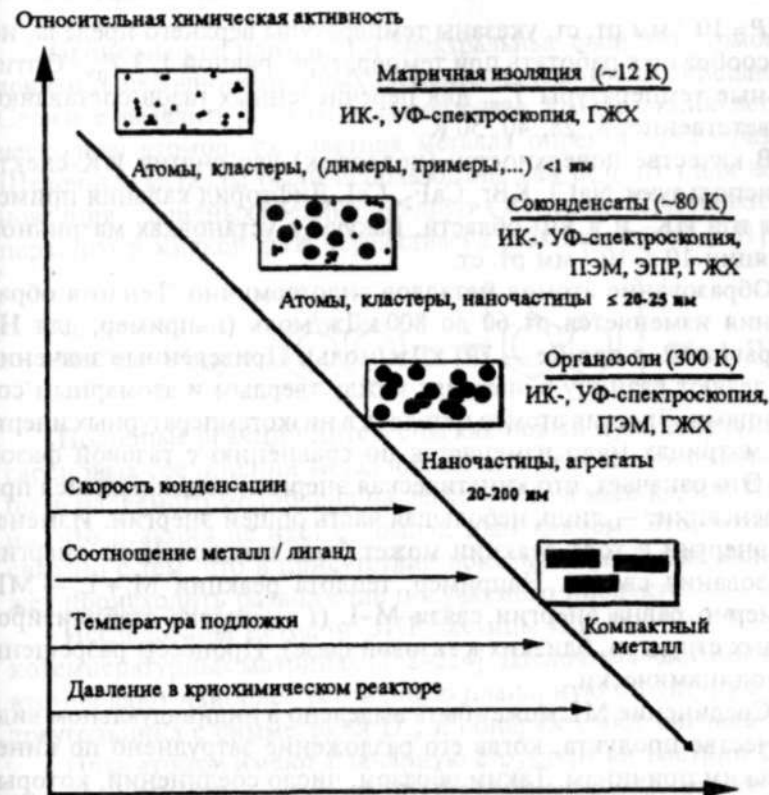


Рис. 34. Факторы, влияющие на химическую активность частиц металлов, и методы исследования

В матричной изоляции основными методами исследования являются ИК- и УФ-спектроскопия. Отсюда и определенные требования к матрицам:

- а) жесткость, т.е. отсутствие заметной диффузии стабилизируемых частиц, для исключения их рекомбинации и агрегации;
  - б) инертность — отсутствие химических реакций с матрицей.
- В этих требованиях проявляются отмечавшиеся ранее противоречия метода матричной изоляции с препаративной криохимией;
- в) оптическая прозрачность, обеспечивающая возможность исследования конденсата спектральными и радиоспектральными методами.

В качестве матриц широко используют инертные газы. Ниже для инертных газов приведены температуры плавления  $T_{пл}$ , К:

	Ne	Ar	Kr	Xe
при атмосферном давлении	25	83	116	161
при $P = 10^{-3}$ мм рт. ст.	11	39	54	74

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

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

Образование атомов металлов эндотермично. Теплота образования изменяется от 60 до 800 кДж/моль (например, для Hg она равна 62, а для Re — 791 кДж/моль). Приведенные значения определяют разницу в энергиях между твердым и атомарным состояниями. Энергия атомов металлов в низкотемпературных инертных матрицах мало изменяется по сравнению с газовой фазой [12]. Это означает, что кинетическая энергия, выделяющаяся при конденсации, — лишь небольшая часть общей энергии. Изменение энергии в ходе реакции может быть вычислено из энергий образования связей. Например, теплота реакции  $M_i + L_i \rightarrow ML_i$  примерно равна энергии связи M–L ( $i$  — индекс стабилизированных структур, близких к газовой фазе). Процессы разрешены термодинамически.

Соединение ML может быть выделено в индивидуальном виде в качестве продукта, когда его разложение затруднено по кинетическим причинам. Таким образом, число соединений, которые могут быть получены в условиях матричной изоляции, превышает число соединений, получаемых в препаративном синтезе. Например, соединение Ni(N<sub>2</sub>)<sub>4</sub> существует в матрице аргона и не наблюдается при температуре 77 К.

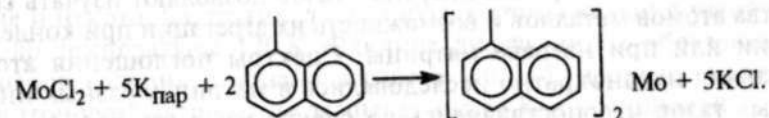
Итак, можно сформулировать методическое значение низких температур для нанохимии. Оно заключается в получении новых, ранее неизвестных соединений, в улучшении способов получения известных соединений, в уточнении механизмов реакций. Примеры приведены в следующих разделах этой главы.

При проведении реакций в инертных и активных матрицах возникает проблема установления связи реакции с числом атомов металла в частице. Последующее изложение химии нанореакторов в основном осуществляется по группам элементов перио-

дической системы, при этом рассматриваются не все элементы, а только те, для которых получены более четкие и интересные результаты.

## 5.2. ЩЕЛОЧНЫЕ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Процессы стабилизации и спектральные свойства атомов щелочных и щелочно-земельных элементов рассмотрены детально [95]. Сложнее выделить работы, показывающие, что в реакцию вступает несколько атомов, т.е. частица металла определенного размера. Щелочные металлы были использованы как реагенты для восстановления галоидных соединений других металлов. При низких температурах в жидкой фазе осуществлена реакция отрыва [251]:



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

Исследованы методом ЭПР частицы Li<sub>3</sub>, Li<sub>7</sub>, Na<sub>7</sub>, K<sub>7</sub> в низкотемпературных матрицах [252–254]. Щелочные частицы из трех атомов дают наиболее устойчивую планарную структуру в форме треугольника с симметрией D<sub>3h</sub> и обнаруживают сигналы ЭПР.

Пять атомов имеют планарную структуру симметрии C<sub>2</sub>. Для частиц из 5 атомов спектры ЭПР не обнаружены. Это непонятно, так как частицы с нечетным числом атомов имеют спин 1/2, должны быть парамагнитны и давать спектры ЭПР. Возможное отсутствие спектра было связано со сложной анизотропией и сложной сверхтонкой структурой [255]. Частицы, содержащие более 5 атомов, уже дают 3-мерные структуры. Исследование осаждения катионов серебра Ag<sub>n</sub><sup>+</sup> ( $n = 50$ – $200$ ) с энергией 250–2500 эВ на поверхность графита показало, что частицы могут стабилизироваться даже при комнатной температуре [256].

Из щелочных и щелочно-земельных металлов особым вниманием пользуются частицы магния. Это связано с рядом причин:

- магний относительно легко испаряется без примесей, так как примеси имеют более высокую  $T_{пл}$ ;
- для магния изучены спектры в газовой фазе;

– важна металлоорганика с участием магния, на примере которой создан реагент Гриньяра;

– атом магния и его небольшие кластеры поддаются неэмпирическим квантово-химическим расчетам;

– на примере магния при низких температурах были получены реагенты Гриньяра со свойствами, отличными от реагентов, получаемых в растворах. Сольватированные (нормальные) реагенты с ацетоном дают третичные спирты. Несольватированные, с енольной формой ацетоны ведут к углеводородам [95];

– магний входит как составляющая в важные сплавы и материалы.

Для понимания реакций с участием частиц магния важное значение имеет информация о процессе агрегации атомов. Исследования в матрицах инертных газов позволяют изучать свойства атомов металлов и возможность их агрегации при конденсации или при нагреве матрицы. Спектры поглощения атомов магния неоднократно исследовались в матрицах разных инертных газов и сопоставлялись со спектрами в газовой фазе. На основании данных по межатомным расстояниям для ван-дер-ваальсовых комплексов магний–инертный газ и диаметрам ячеек инертных газов установлено, что в аргоне атом магния располагается только одним способом [257]. Поглощение атома в области 285 нм отнесено к переходу  $3p^1P_1 \leftarrow 3s^1S_0$ . Изменяя соотношение металл–инертный газ, можно получать конденсаты, содержащие при низких температурах значительные количества димеров магния и более крупных частиц, поглощающих в области 200–240 нм [258].

Обнаружение частиц магния в матрице аргона позволяет предположить, что они образуются в момент конденсации, когда атомы имеют подвижность. Однако атомы магния не удается стабилизировать, даже увеличивая разбавление инертным газом: одновременно с полосами их поглощения в спектре всегда наблюдаются полосы в области 345 нм, обусловленные поглощением частиц  $Mg_x$ , а также полосы димера. Это обстоятельство и тот факт, что при повышении температуры поглощение атомов магния и более крупных кластеров быстро убывает, позволяют считать, что при температуре 77 К реагируют частицы магния, а не его атомы и мы осуществляем нанохимические взаимодействия.

Методом матричной изоляции исследованы и другие щелочно-земельные элементы. Все они также образуют димеры из своих атомов, обнаружены и смешанные димеры типа  $CaMg$ ,  $BaMg$  [259]. Область поглощения смешанных димеров лежит между поглощениями димеров составляющих их элементов. Положения максимума поглощения димеров в аргоне и криптоне приведены в табл. 16.

Димеры щелочно-земельных элементов являются ван-дер-ваальсовыми частицами, а их атомы, как правило, не поглощают свет. Агрегация атомов щелочно-земельных элементов в основном изучена в матрицах инертных газов, однако атомы кальция

Таблица 16

Максимумы поглощения  $\lambda_{\text{макс}}$  димеров щелочно-земельных элементов в инертных газах, нм

Инертный газ	$Ca_2$	$Sr_2$	$CaMg$	$SrMg$	$BaMg$	$SrCa$
Аргон	648	710	545	596	635	685
Криптон	666	730	557	604	638	–

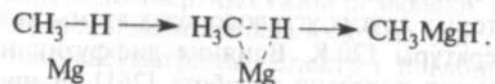
наблюдались в матрице бензола при разбавлении 1 : 1000 в интервале температур 55–110 К [260]. В дифениле и трифениле, декане и некоторых других углеводородах атомы кальция устойчивы до температуры 120 К. Влияние диффузии на образование димеров кальция показано в работе [261]. В процессе нагрева криптоновой матрицы до температуры 45 К и ксеноновой — до 65 К образование димеров не наблюдали. Доля димеров в матрице возрастала при увеличении температуры конденсации. Эффективность стабилизации атомов в зависимости от природы инертного газа уменьшается в ряду  $Xe > Kr > Ar > Ne$  [95]. Подобная зависимость объяснена образованием комплексов между атомами металла и инертного газа за счет сил Ван-дер-Ваальса. Самые прочные комплексы образуют наиболее поляризующиеся атомы инертных газов. Диффузия связанного таким образом в комплекс металла либо прекращается, либо сильно замедляется [95].

Высокая активность атомарного магния была впервые обнаружена при нагревании соконденсата паров магния и диэтилового эфира [262]. Взамен ожидаемого коллоидного раствора магния в эфире получили неидентифицируемое магнийорганическое соединение. Были успешно осуществлены реакции низкотемпературных соконденсатов с частицами магния [95, 263]. В последней работе приведено большое количество примеров реакций с участием щелочных и щелочно-земельных элементов, опубликованных до начала 80-х гг. Из реакций с участием магния особое внимание уделяется получению реагентов Гриньяра. На неослабевающий интерес к проблеме синтеза, использования и понимания механизма этой важной реакции получения магнийорганических соединений указывают материалы недавно опубликованной коллективной монографии [264]. Из результатов этой работы наибольшее значение имеют данные о возможности получения реактивов Гриньяра, включающих несколько атомов магния. Низкотемпературные соконденсаты галогенбензолов и магния

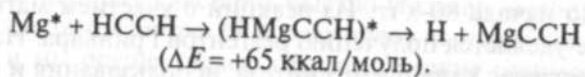
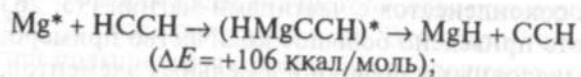


после нагрева и удаления избытка растворителя давали бесцветные кристаллы. Гидролиз, элементный анализ и использование времяпролетной масс-спектрометрии позволили предположить образование реактива Гриньяра, включающего четыре атома магния [265]. Проведение рентгеноструктурных исследований получаемых кристаллов реагентов Гриньяра дало бы дополнительные доказательства структуры подобных необычных соединений.

Из других интересных реакций с участием частиц магния отметим взаимодействие с метаном и ацетиленом. С метаном в низкотемпературных соконденсатах атомы магния реагируют только в возбужденном состоянии. После облучения соконденсата светом с длиной волны  $\lambda = 270\text{--}290$  нм происходит внедрение атома магния в C-H-связь метана [266]. Процесс идет по схеме



Образование метилмагнийгидрида подтверждено данными ИК-спектроскопии. Дальнейшие исследования показали, что с внедрением атома магния конкурирует эмиссия излучения из возбужденного триплетного состояния [267]. В твердом пердейте метана интенсивность эмиссии повышается до пяти раз и приблизительно во столько же уменьшается выход продукта внедрения. Это указывает на то, что в процессе внедрения участвует атом магния в триплетном состоянии, и на взаимосвязь фотофизических и фотохимических процессов. Наблюдающийся изотопный эффект связан с наличием барьера на пути реакции и с разницей в нулевых энергиях  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$ . Метилмагнийгидрид получен и при соконденсации метана и магния, испаренного излучением лазера [268]. Возбужденный магний реагирует с ацетиленом, образуя  $\text{MgCCH}$ ,  $\text{CCH}$ ,  $\text{MgH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_2)_2$ . Предложено два возможных механизма реакции [269]:



Оценки энергий получены на основе вычислений методом функционала плотности. По мнению авторов работы [269], второй механизм предпочтительнее, так как возбужденный атом магния имеет энергию 63 ккал/моль.

Реакции атомов магния, связанные с образованием ассоциатов из нескольких атомов, или их взаимодействие с другими

реагентами зависят от сочетания ряда условий. С увеличением степени дисперсности магния растет реакционная способность частиц. Однако подобные частицы требуют специальной стабилизации, в том числе применения сверхнизких температур, что в сочетании со стабильностью валентной оболочки и высоким потенциалом ионизации магния оказывает ингибирующее влияние на активность частиц магния. В результате реакции с их участием зависят от многих факторов, таких, как способ испарения металла, скорость конденсации, температура поверхности конденсации.

Например, частицы магния, полученные термическим испарением, при конденсации со смесью кислорода и аргона не образуют продуктов окисления, а при лазерном облучении обнаруживается ряд различных оксидов магния [270]. Среди продуктов  $\text{MgO}$  присутствует минимально. Основные продукты — линейный изомер оксида магния  $\text{MgOMgO}$  и линейное соединение  $\text{OMgO}$ . Использование изотопно замещенных кислорода и магния и расчеты колебательных частот позволили предложить в качестве основной стадии реакцию  $\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OMgO}$ . Согласно расчетам, эта реакция эндотермична, барьер 12 ккал/моль. Для атомов магния, получаемых в основном состоянии при резистивном испарении, подобный барьер велик и реакция не осуществляется. При лазерном испарении атомы находятся в возбужденном состоянии и легко вступают в реакцию с кислородом при соконденсации. Высказано предположение, что оксид магния образуется в результате реакции типа  $\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{MgO}$ , а димер — реакции  $\text{Mg} + \text{OMgO} \rightarrow \text{MgOMgO}$ .

Электронная спектроскопия позволяет в аргоновых матрицах при низких температурах осуществлять идентификацию атомов, димеров, тримеров и более сложных частиц щелочно-земельных элементов. Это обстоятельство использовано для изучения сравнительной активности частиц магния и кальция в их реакциях с различными галогенметанами типа  $\text{CH}_3\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  [271, 272]. Эксперимент проводился при сравнительном изучении систем аргон-кальций или магний с системами, в которые добавляли небольшие количества различных галогенметанов, а затем система при температуре 9 К выдерживалась определенное время. Результаты для частиц кальция в аргоне и в смеси аргона с хлористым метилом приведены на рис. 35. Из данных рисунка видно, что добавление  $\text{CH}_3\text{Cl}$  по-разному влияет на реакционную способность частиц кальция и что димеры и частицы  $\text{Ca}_x$  взаимодействуют с хлористым метилом, а количество атомов кальция в системе аргон-хлористый метил даже увеличивается.

Проведение аналогичных опытов с различными галогенметанами и магнием помогло выявить ряд необычных тенденций в реакционной способности частиц разного размера. Они отражены в табл. 17, которая позволяет по активности расположить частицы кальция и магния в следующий ряд:  $Ca_x = Ca_2 > Mg_x > Mg_4 > Mg_3 = Mg_2 > Ca > Mg$ .

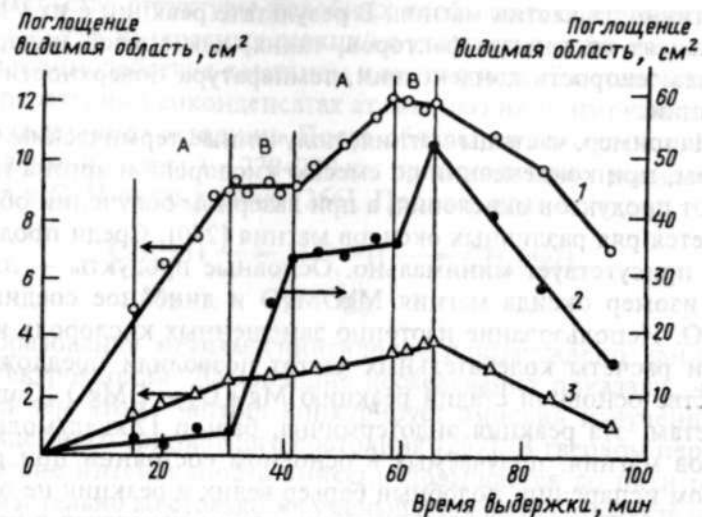


Рис. 35. Реакционная способность частиц кальция в аргоне и смеси аргон-хлорметан [272]: 1 —  $Ca_x$ ,  $\lambda = 472$  нм; 2 —  $Ca$ ,  $\lambda = 415$  нм; 3 —  $Ca_2 + Ca_x$ ,  $\lambda = 505$  нм. Область А — аргон, область В — смесь аргона с хлорметаном

Таблица 17

Реакционная способность частиц кальция и магния с галогенметанами в матрице аргона

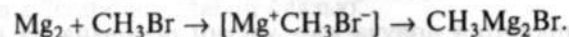
Алкилгалогид	Ca	Ca <sub>2</sub>	Ca <sub>x</sub>	Mg	Mg <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub>	Mg <sub>4</sub>	Mg <sub>x</sub>
CH <sub>3</sub> I	+	+	+	-	+	+	+	+
CH <sub>3</sub> Br	-	+	+	-	+	+	-	+
CH <sub>3</sub> Cl	-	+	+	-	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> F	+	+	+	-	-	-	+	+
CH <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-

Атом магния оказывается самой неактивной частицей. Необычно, не в соответствии с прочностью связи углерод-галоген изменяется и активность галогенметанов. Они располагаются в ряд:  $CH_3I > CH_3F > CH_3Br > CH_3Cl$ .

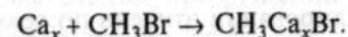
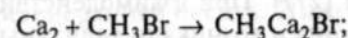
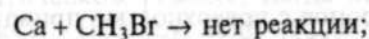
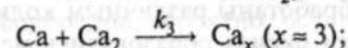
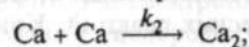
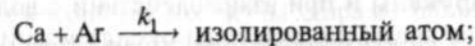
С метаном не реагирует ни одна из исследованных частиц магния и кальция.

Для объяснения полученных результатов было высказано предположение, что по связи углерод-галоген внедряются клас-

теры магния, а не его атомы. Первые неэмпирические квантово-химические расчеты показали, что реакции с кластером термодинамически более выгодны [273, 274]. Возможно также, что более низкая энергия ионизации кластеров может способствовать начальной передаче электрона, которая предшествует разрыву связи. Процесс, например, идет по реакции

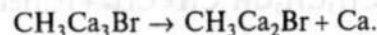


Более детальная схема возможных реакций приведена ниже:



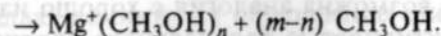
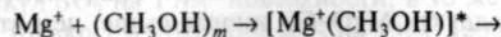
Здесь  $k$  — константа скорости соответствующей реакции.

Возможно выделение атома кальция, например, по реакции



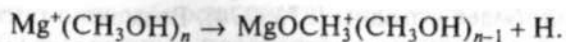
Реакции атомов ограничены кинетически. Важное значение для реакции имеют потенциал ионизации частиц разных размеров, энергия связи металл-металл, энергия связи металл-галоген, родство к электрону галогенметана. Появление на частицах металла заряда от переноса электрона сильно меняет значение энергий связи. Например, в незаряженном димере магния энергия связи Mg-Mg составляет приблизительно 1,2 ккал и частица представляет ван-дер-ваальсов комплекс. В заряженном димере магния энергия связи возрастает до 23,4 ккал. Осуществлению реакции способствуют и энергии образуемых связей металл-галоген.

Реакции сольватированных ионов металлов ( $M^+Sn$ ), где  $M^+ = Mg, Ca, Sr, Ba$ , изучены в газовой фазе с использованием времяпролетного масс-спектрометра [275]. Установлено протекание реакций:

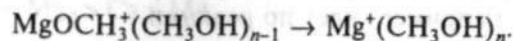


Частица  $Mg^+(CH_3OH)_n$  стабилизируется или за счет испарения молекулы  $CH_3OH$ , или при столкновении с газом-носителем.

При значении  $n \geq 5$  частица  $Mg^+(CH_3OH)_n$  претерпевает превращение

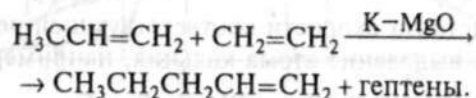


Когда значения  $n$  достигают 15, то происходит реакция



Интерпретация получаемых частиц основана на неэмпирических квантово-химических расчетах. Аналогичные реакции ранее были обнаружены и при взаимодействии с водой [276].

В последнее время наночастицы оксида магния использовались в ряде каталитических реакций. Кристаллиты MgO размером в 4 нм были обработаны различным количеством паров калия. На поверхности оксида образовались места  $K^+$  и  $e^-$ . Места связывания электронов с поверхностью приводили к появлению суперосновных зон [277]. При взаимодействии с алкенами происходил отрыв протона и возникали аллильные анионы, которые участвовали в алкилировании этилена по реакции

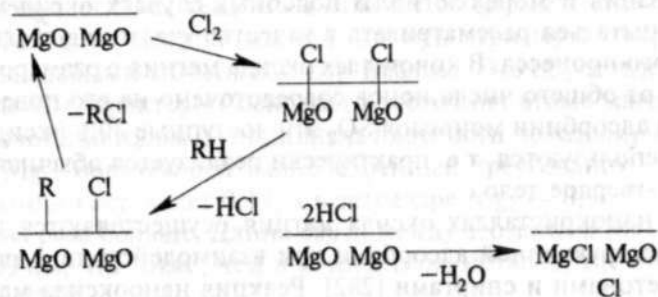


Сравнение глубины конверсии нано- и микрокристаллов оксида магния, допированного параами калия, показало, что при температуре 210 °С выход увеличивается с 15% для микрокристаллов до 60% для нанокристаллов. Считается, что наблюдаемый эффект связан с увеличением площади поверхности в случае нанокристаллов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

На нанокристаллах оксида магния осуществлено каталитическое хлорирование алканов [278]. Когда значительные количества газообразного хлора адсорбируются на поверхности оксида магния, то молекула хлора становится более подобной атому хлора. Известно, что в темноте молекулы хлора не хлорируют алканы, а образованная описанным выше способом система  $MgO-Cl_2$  может хлорировать углеводороды. Важно также отметить, что селективность аддукта  $MgO-Cl_2$  иногда выше, чем атома хлора. В данном случае возможна аналогия с хорошо известной активностью и селективностью радикального хлорирования в ароматических растворителях [279]. На примере фотохимического хлорирования углеводородов с первичными, вторичными и тре-

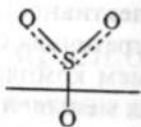
тичными связями в среде бензола и ряда других ароматических углеводородов была обнаружена высокая селективность реакции. Хлорировалась в основном наиболее слабая третичная C-H-связь. Указанное явление объясняется образованием комплекса атома хлора с молекулой бензола, который обладал меньшей активностью, чем свободный атом хлора, и поэтому селективно взаимодействовал с наиболее слабой связью.

Отмеченные выше особенности системы  $MgO-Cl_2$  позволяют предположить, что на нанокристалле MgO имеет место диссоциативная хемосорбция молекулы хлора и стабилизируется атомоподобная частица, в которой электронная плотность поделена с поверхностными анионами кислорода ( $O^{2-}$ ). Хлорирование метана и других углеводородов, вероятно, осуществляется в специфическом каталитическом режиме, когда вторичные реакции  $MgO + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$  идут более медленно по сравнению с хлорированием и регенерацией оксида. Ниже приведена возможная схема последовательных превращений при хлорировании алканов на нанокристаллах оксида магния:

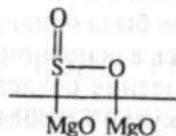


Для более полного понимания химического механизма реакции необходимо выяснить, взаимодействует ли алкильный радикал R с атомом хлора на поверхности или в газовой фазе, связывается он с  $Mg^{2+}$  или с  $O_2^{2-}$ .

Нанокристаллы как частицы с хорошо развитой поверхностью должны обладать повышенной способностью к адсорбции различных молекул. Например, нанокристаллы MgO при комнатной температуре и давлении 20 мм рт. ст. прочно хемосорбируют 6 молекул  $SO_2$  на  $1 \text{ nm}^2$  поверхности, в то же время микрокристалл — только 1,8 молекулы  $SO_2$  на  $1 \text{ nm}^2$  [280]. Кроме того, на нанокристаллах доминирует образование единичной связи, а на микрокристаллах — двойной. Это объясняется особенностями морфологии двух типов кристаллов и схематично отражено на приведенных ниже структурах:



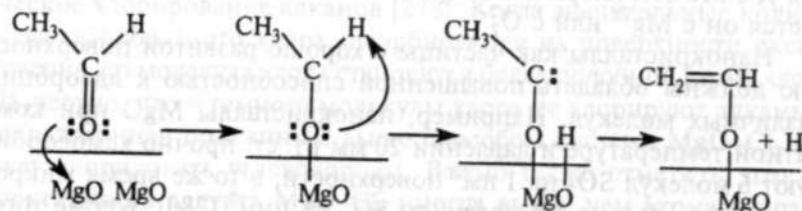
нанокристалл, адсорбирующий  
монослой при давлении 20 мм рт. ст.



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

При увеличении давления адсорбируемые на микроструктуру молекулы связаны слабее, и это ведет к формированию упорядоченных и уплотненных мультислоев в силу преобладания определенного направления взаимодействия. Таким образом, и для адсорбции имеют значение форма и размер кристалла. Аналогичные особенности обнаружены в случае адсорбции на нанокристаллах MgO других газов, обладающих кислотными свойствами: CO<sub>2</sub>, HCl, HBr, SO<sub>3</sub> [281]. Однако когда при повышенных давлениях происходит многослойная адсорбция, то более важное значение приобретает упорядоченность поверхности микроструктур. Предполагается, что в процессе адсорбции изменяется и поляризация и морфология. В подобных случаях оксид магния можно пытаться рассматривать в качестве участника стехиометрического процесса. В кристаллах оксида магния с размером 4 нм до 30% от общего числа ионов сосредоточено на его поверхности. При адсорбции монослоя SO<sub>2</sub> эти доступные 30% оксида магния и используются, т.е. практически реализуется обычная реакция газ-твердое тело.

На нанокристаллах оксида магния осуществляются и процессы деструктивной адсорбции при взаимодействии с альдегидами, кетонами и спиртами [282]. Реакция нанокристалла магния с альдегидами экзотермична, и почти моль ацетальдегида на каждый моль оксида подвергается деструктивной адсорбции. Предполагается, что реакция осуществляется по схеме



В происходящих поверхностных реакциях имеет место потеря протона альдегидом вследствие координации карбонильного кислорода с Mg<sup>2+</sup> и последующий перенос протона к поверхности. Анализ инфракрасных спектров показывает, что интенсивность

полос поглощения связи С-Н в альдегиде быстро уменьшается, а связей С=О и С=C — постепенно увеличивается. Предполагается, что взаимодействие с новыми молекулами альдегида ведет к образованию полимеров, и это указывает на то, что количество деструктивно адсорбированного альдегида больше, чем монослой. Подобная деструкция не имеет места на углеродистых адсорбентах с высоко развитой поверхностью. Следовательно, нанокристаллические оксиды металлов и их высокоактивная полярная поверхность обладают новыми и полезными свойствами.

Нанокристаллические оксиды, и в частности MgO, были использованы для уничтожения различных бактерий, вирусов, токсинов, при применении хлорированных аддуктов [11]. Механизм взаимодействия и гибели биологически активных частиц при реакции с системой наноразмерный оксид-хлор нуждается в дальнейших исследованиях, которые представляют интерес для борьбы с биологическим оружием и различными биотоксикологическими заболеваниями.

Изучение частиц магния в последнее время вновь привлекло внимание теоретиков. Одна из основных причин подобного интереса определяется тем, что в отличие от большинства элементов небольшие частицы магния (димеры, тримеры, тетрамеры) связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Это обусловлено квазикрытым характером основного состояния атома магния <sup>1</sup>S.

Расчеты методом функционала плотности показали, что в частице Mg<sub>3</sub>, образующей равнобедренный треугольник, энергия связывания составляет 0,14, а в тетраэдре Mg<sub>4</sub> — 0,3 эВ на атом, т.е. в два раза больше. Длина связи между атомами в Mg<sub>3</sub> 329, а в Mg<sub>4</sub> 309 пм, что ниже, чем в компактном металле, где она равна 319 пм [283].

Метод функционала плотности использован и для изучения влияния степени сольватации диэтиловым эфиром на структуру и силу связи углерод-магний соединений Гриньяра RMgX, где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, а X = Cl, Br [284]. Отмечено, что на энергию связи Mg-C не оказывает влияния природа галоида, а влияют органический заместитель и сольватация. Например, связь в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Mg на 70 кДж/моль сильнее, чем в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Mg, и увеличивается на 40 кДж/моль при сольватации, составляя 322 кДж/моль для C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr · 2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O.

Небольшие частицы магния представляют собой трудный объект для квантовой химии, и привлечение различных методов расчетов энергии связывания в подобных частицах ведет лишь к качественному согласию с экспериментом [283]. Теоретическое изучение небольших кластеров магния осуществлено также в

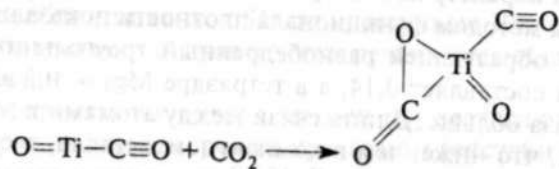
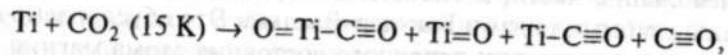
работах [284, 285]. Основные выводы из развернувшихся теоретических исследований следующие:

- частицы  $Mg_4$ ,  $Mg_{10}$  и  $Mg_{20}$  имеют высокую стабильность;
- изменение металлических свойств с увеличением размера частицы происходит немонотонно.

Таким образом, необходимо дополнительное изучение структуры частиц различного размера и процессов их превращения в компактный металл.

### 5.3. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ III-VII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Эти группы включают такие важные элементы, как титан, ванадий, хром, молибден, марганец и др. Из реакций этих элементов наиболее детально изучено взаимодействие с диоксидом углерода. Когда Ti и некоторые другие элементы III-VII групп соконденсируют с диоксидом углерода, то происходит перенос электрона и внедрение металла по связи C-O. Образующееся промежуточное соединение типа O-M-CO может затем реагировать с диоксидом углерода [286]. Реакции с титаном представлены схемой



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

Процесс низкотемпературной соконденсации паров металлов и паров различных органических соединений активно используется химиками для получения новых металлоорганических соединений с необычными свойствами. В этом направлении

успешно работают ученые разных стран [287, 288]. Как пример можно привести установку, разработанную в Оксфордском университете (рис. 36).

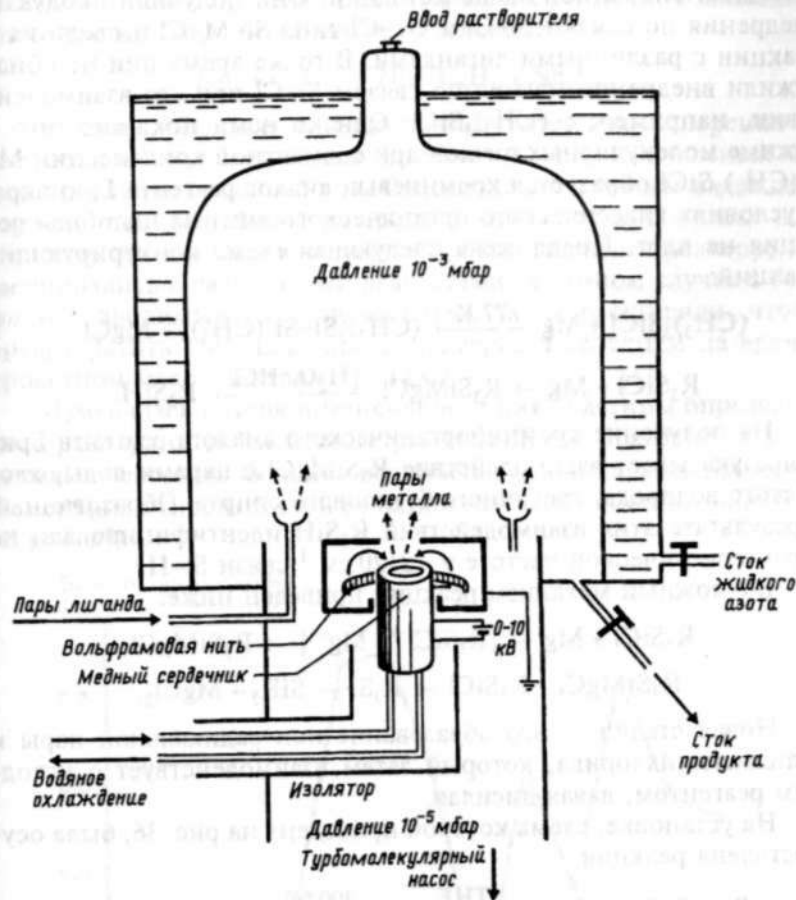
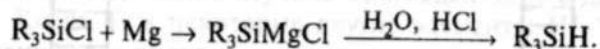
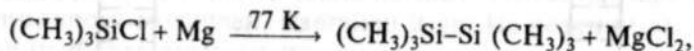


Рис. 36. Установка для препаративного получения металлоорганических соединений при криоконденсации [288]

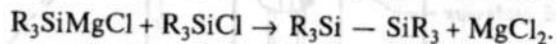
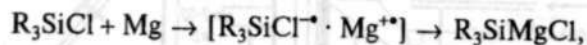
Основная особенность установки — это возможность получать граммовые количества вещества за несколько часов работы. Подобная установка была активно использована для синтеза соединений РЗЭ. Более простой подход применяют японские исследователи [97]. В литровый объем, охлаждаемый жидким азотом, испаряется и конденсируется на стены лиганд, затем конденсируется металл. Выдерживают около 60 минут, медленно нагревают и анализируют. Как правило, получаются новые металлоорганические соединения.

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



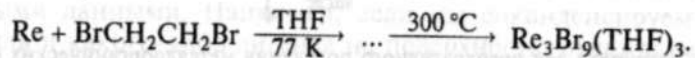
На получение кремнийорганического аналога реагента Гриньяра указывает взаимодействие  $\text{R}_3\text{SiMgCl}$  с парами воды, хлористого водорода, третичного бутилового спирта. Образованный в результате этих взаимодействий  $\text{R}_3\text{SiH}$  идентифицировали по характеристической частоте  $\nu = 2120 \text{ см}^{-1}$  связи Si-H.

Возможный механизм реакций приведен ниже:



Новая стадия — это образование ион-радикальной пары и силилмагнийхлорида, который затем взаимодействует с исходным реагентом, давая дисилан.

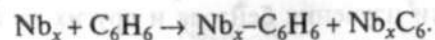
На установке, схема которой приведена на рис. 36, была осуществлена реакция



Получен сольватированный галогенид переходного металла в отсутствие воды [289].

Частицы с большим числом атомов пока изучены хуже и представляют особый интерес. Можно упомянуть о получении частиц  $\text{Cr}_4$  и  $\text{Cr}_5$  и их исследовании в аргоновой матрице методом ЭПР [290]. Предполагается, что в частицах  $\text{Cr}_4$  и  $\text{Cr}_5$  вершинный атом хрома связан слабо и является местом расположения практически всех неспаренных спинов, отвечающих за появление в спектре 16 линий. По мнению авторов работы [290], это совершенно неожиданный результат.

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



Частицы  $\text{Nb}_x$  получали сочетанием лазерного испарения со сверхзвуковым расширением. Был использован импульсный метод и давление гелия 3-5 атм. Столкновение с гелием охлаждало горячие атомы ниобия и уменьшало их скорость. В потоке шло образование кластеров, которые проходили через реактор, где смешивались с различными реагентами (в данном случае с бензолом), вводимыми с гелием. Смесь затем расширяли, чтобы предотвратить столкновения, и подвергали селекции на время-пролетном масс-спектрометре [291].

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



Рис. 37. Влияние размера частиц ниобия  $\text{Nb}_x$  на реакции с бензолом [291]

Минимумы при  $x = 8$  и  $x = 10$  связаны с высокой стабильностью частиц  $\text{Nb}_8$  и  $\text{Nb}_{10}$ . Наблюдающееся резкое возрастание реакционной способности для  $x = 4$  или 5 может быть обусловлено

и термодинамикой и катализом. Чтобы реакция началась, важно образование какого-то минимального числа связей Nb-C. Это термодинамическая особенность, каталитический эффект может быть вызван необходимостью простого якорного привязывания бензольных колец для облегчения процесса дегидрогенизации.

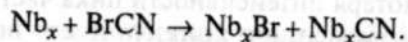
На основании изучения бензола и других не ароматических молекул сделано два вывода:

- в исходной молекуле должна быть хотя бы одна двойная связь;

- имеет место потеря только четного числа атомов водорода.

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

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



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

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

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

стера. Подобное явление действительно наблюдается на примере взаимодействия частиц ниобия с галогенолефинами:



Показано, что образованию  $Nb_xRC_2R$  способствуют большие кластеры. По-видимому, это означает, что малым кластерам легче атаковать бром. Большие кластеры, в свою очередь, вероятно, легче образуют  $\pi$ -комплекс с двойной связью, что и приводит к дегидрированию.

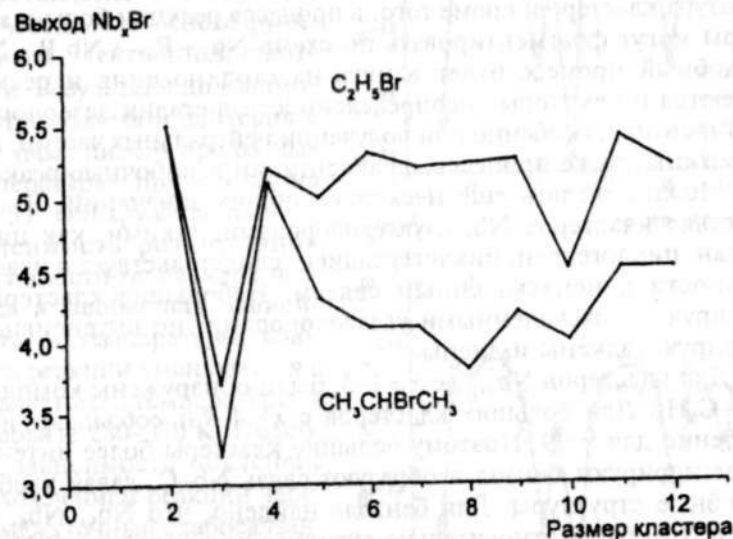
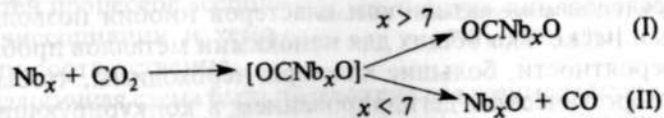


Рис. 38. Влияние размера частиц ниобия и стерических свойств лиганда на реакционную способность [291]

Другой интересный пример влияния размера частицы на направление реакции обнаружен на примере взаимодействия кластеров ниобия с  $CO_2$ .

Реакция идет по схеме



Видимо, в реакции образуется общее промежуточное соединение, так как выходы продуктов I и II обратно пропорционально связаны между собой. Это было показано с помощью изотопно-меченого диоксида углерода. Таким образом, малые кластеры с  $x=3-7$  способствуют образованию  $Nb_xO$ , большие —  $OCNb_xO$ . Возможно, это также связано с тем, что большие кластеры могут за счет диссипации энергии стабилизировать «горячие» промежуточные соединения  $OCNbO$ , в то время как аддукты  $CO_2$  с малыми кластерами разлагаются.

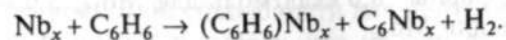
Приведенные примеры, с одной стороны, проясняют ряд вопросов, связанных с реакционной способностью наночастиц, а с другой — поднимают новые проблемы. В использованной для получения наночастиц ниобия методике отмечается ряд моментов, которые могут оказывать влияние на проходящие реакции. Так, серьезный недостаток методики связан с тем, что неизвестна температура кластеров, кроме того, в процессе реакции большие кластеры могут фрагментировать по схеме  $Nb_x + R_x \rightarrow Nb_yR + Nb_zX$ . Подобный процесс будет влиять на столкновения и реакции. Имеются и некоторые неопределенности в стадии лазерного детектирования, особенно при получении нейтральных частиц, когда возможны также процессы фрагментации и побочные реакции.

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

Для кластеров  $Nb_x$ , где  $x=1-3$ , были обнаружены комплексы  $Nb_x-C_6H_6$ . Для больших кластеров с  $x=4-9$  преобладают ионы, особенно для  $x=9$ . Поэтому большие кластеры более интенсивно дегидрируют бензол и образуют связь Nb-C, давая карбидоподобные структуры. Для бензола найдено, что  $Nb_5$ ,  $Nb_6$ ,  $Nb_7$ ,  $Nb_9$  и  $Nb_{11}$  были относительно активнее по конверсии  $C_6H_6$  в  $C_6$  по сравнению с  $Nb_8$  и  $Nb_{10}$ . Этот интригующий результат был также подтвержден тем, что  $Nb_8$  и  $Nb_{10}$  не взаимодействовали с водородом и азотом. Была изучена диссоциативная хемосорбция водорода на  $Nb_7^+$ ,  $Nb_8^+$  и  $Nb_9^+$ . Как и для нейтральных кластеров, найдено, что  $Nb_7^+$  активнее  $Nb_8^+$ . Аналогичная активность нейтральных и заряженных частиц не согласуется с простой электростатической моделью процесса диссоциативной хемосорбции.

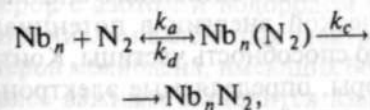
Исследования активности кластеров ниобия позволяют отметить и несколько общих для нанохимии металлов проблем. По всей вероятности, большие кластеры необходимы, чтобы управлять энергетическим дегидрированием в конкурирующих реакциях. Частицы  $Nb_8$  и  $Nb_{10}$ , по-видимому, структурно неактивны,

так как имеют закрытые оболочки. Определенное число связей Nb-C должно образовываться, чтобы контролировать процесс



В целом вопросов пока еще больше, чем ответов, и основной вопрос — почему одни частицы активны, а другие не активны?

На примере частиц ниобия ( $n=2-20$ ) в сопоставимых условиях при разных температурах проведено кинетическое сравнение реакционной способности водорода, дейтерия и азота [292]. Экспериментальные результаты сопоставлены с оценками, полученными на основе функционала электронной плотности. Результаты по взаимодействию азота и дейтерия с частицами ниобия при разных температурах приведены на рис. 39. Обнаружена сильная зависимость реакционной способности от размера частицы и необычная зависимость от температуры. Скорость реакции уменьшается с повышением температуры в интервале 280–370 К. Подобная зависимость объяснена прохождением реакции через промежуточный слабосвязанный комплекс по схеме



где  $k_a$ ,  $k_d$  и  $k_c$  — константы скоростей процессов ассоциации, диссоциации и хемосорбции соответственно.

Аналогичная схема была предложена для взаимодействия азота с частицами молибдена [293] и из кинетических данных для кластеров

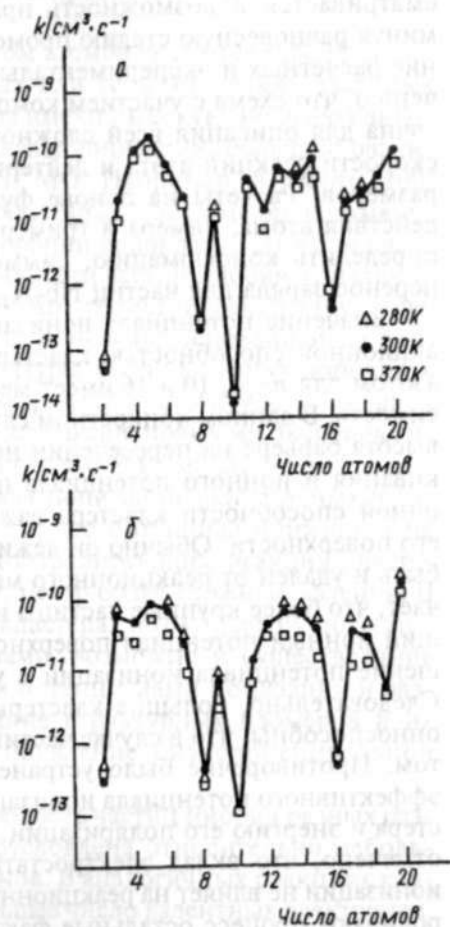


Рис. 39. Зависимость константы скорости реакции второго порядка дейтерия (а) и азота (б) с частицами  $Nb_n$  от числа атомов ниобия в кластере при температурах 280, 300 и 370 К [292]



молибдена разных размеров определена величина  $\Delta E = E_d - E_c$ , где  $E_d$  — энергия диссоциации,  $E_c$  — энергия хемосорбции. Найдены значения  $\Delta E$ , равные 8,0 ккал/моль для  $Mo_{15}$ , 5,0 — для  $Mo_{16}$  и 6,5 ккал/моль для  $Mo_{24}$ .

Анализ температурной зависимости приведенной схемы для частиц Nb позволил заключить, что  $N_2$  и  $D_2$  в комплексе связаны молекулярно, а в продукте реакции диссоциативно [293]. Рассматривается и возможность прямого образования реагентов, минуя равновесную стадию промежуточного комплекса. Сочетание расчетных и экспериментальных данных приводит к заключению, что схема с участием комплекса необходима, но недостаточна для описания всей сложной зависимости от температуры скорости реакции азота и дейтерия с частицами ниобия разных размеров. Расчеты на основе функционала плотности взаимодействия атома, димера и тримера ниобия с  $N_2$  и  $H_2$  позволили определить конформацию, симметрию, энергию связывания и перенос заряда для частиц  $Nb_2N_2$ ,  $Nb_3N_2$ ,  $Nb_3H_2$ .

Значение потенциала ионизации обычно коррелирует с реакционной способностью кластера. В реакции частиц ниобия с азотом для  $n = 8, 10$  и  $16$  имеет место антикорреляционная зависимость. В данном конкретном случае она нашла объяснение как высота барьера на пересечении нейтрального потенциала отталкивания и ионного потенциала притяжения [292]. Для реакционной способности кластера важно и расположение заряда на его поверхности. Обычно он лежит около центра масс, но может быть и удален от реакционного места на поверхности. Это означает, что более крупные частицы имеют меньший стабилизирующий ионный потенциал поверхности, даже несмотря на уменьшение потенциала ионизации с увеличением размера частицы. Следовательно, большие кластеры должны быть менее реакционноспособны, что в случае частиц ниобия не согласуется с опытом. Противоречие было устранено введением в рассмотрение эффективного потенциала ионизации, учитывающего радиус кластера и энергию его поляризации. На основе сделанного анализа отмечено, что вклад электростатической энергии в потенциал ионизации не влияет на реакционную способность частицы. Контролируют процесс остальные факторы, определяемые электронной структурой кластера. Для корректной интерпретации реакционной способности частиц ниобия перенос заряда необходимо дополнять потенциалом незаряженных частиц. Это соответствует представлениям о влиянии температуры и участии промежуточных комплексов в реакции.

На примере реакций частиц ниобия с дейтерием показано, что анионы, катионы и нейтральные кластеры имеют аналогич-

ную реакционную способность [294, 295]. Подобная особенность отмечалась ранее и у других металлов в работах [296–298]. Факт аналогичной реакционной способности для нейтральных и заряженных частиц приводит к выводу, что модели переноса электрона как основание для объяснения реакционной способности нуждаются в модернизации. В частности, геометрия наночастиц может определять адсорбционные процессы и активность кластеров металлов [299].

Частицы с магическим числом атомов являются стабильными благодаря наличию электронных или геометрических закрытых оболочек. Обычно такие частицы имеют высокую энергию связывания на атом, большие потенциалы ионизации, большую разницу в энергии между ВЗМО и НСМО. Например, в работе [300] показано, что частицы ниобия  $Nb_8$ ,  $Nb_{10}$ ,  $Nb_{16}$ , имеющие замкнутые оболочки, активны при адсорбции водорода. Там же подчеркивается, что независимость активности частиц ниобия от наличия заряда указывает на важное значение геометрической структуры. Видимо, модель переноса заряда и модель, основанная на рассмотрении геометрической структуры частицы, могут дополнять друг друга. К сожалению, геометрическая структура небольших кластеров пока не может быть исследована прямыми экспериментальными методами и определяется расчетными методами.

Сильное различие потенциала ионизации нейтральных и заряженных частиц указывает на то, что потенциал ионизации не является основным фактором, контролирующим реакции кластеров. В реальной ситуации имеют место более сложные явления. В частности, наличие зарядов на кластерах возмущает их потенциалы взаимодействия с молекулами, возможно и существование кластерных изомеров с разными потенциалами ионизации и разной активностью. На образование структурных изомеров и их разную активность указывает появление биэкспоненциальной кинетики [297, 301].

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

В условиях одиночных столкновений изучена молекулярная и диссоциативная адсорбция азота на частицах вольфрама размером  $W_{10}$ – $W_{60}$  [302]. Вероятность реакции с первой и второй молекулами азота была измерена для частиц вольфрама при

комнатной температуре и температуре жидкого азота. Данные рис. 40 отражают более высокую вероятность взаимодействия частиц вольфрама  $W_{10}-W_{60}$  с первой молекулой азота при температуре около 80 К по сравнению с реакцией при 300 К. Имеет место также сильная немонотонность в реакционной способности. При комнатной температуре максимумы наблюдаются для кластеров  $W_{15}$ ,  $W_{22}$  и  $W_{23}$ . Интервал  $W_{10}-W_{14}$  малореакционен при комнатных температурах. При низких температурах малоактивна только частица  $W_{11}$ , а кластер  $W_{15}$  проявляет наибольшую активность. При низких температурах активность частиц вольфрама всех изученных размеров выше, чем при комнатных. При комнатных температурах взаимодействие частиц вольфрама со второй молекулой азота практически отсутствует, а при низких температурах оно меньше, чем с первой молекулой азота. Как видно из рис. 40, для частиц вольфрама  $W_{20}-W_{60}$  вероятность реакции медленно растет с увеличением  $n$ , но она, однако, не коррелирует с изменением активности от величины  $n$  для первой молекулы азота.

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

При низких температурах первая молекула азота взаимодействует с частицами вольфрама и вторая молекула связывается уже с частицами  $W_n N_2$ . Тот факт, что вторичных молекул азота адсорбируется меньше, чем первичных, может быть следствием отрицательной зависимости реакционной способности от температуры. Одно из объяснений основано на более высокой температуре частицы  $W_n N_2$  по сравнению с  $W_n$  из-за возможной диссоциации части молекул азота при низких температурах. Диссоциативное связывание азота при низких температурах может быть также вызвано более эффективным поглощением на молекулярном предшественнике. Если молекулы азота диффундируют по поверхности кластера, то они имеют возможность локализоваться в местах с высокой энергией связывания. Вероятность диссоциации в этом случае увеличивается. С другой стороны, процесс диссоциации имеет

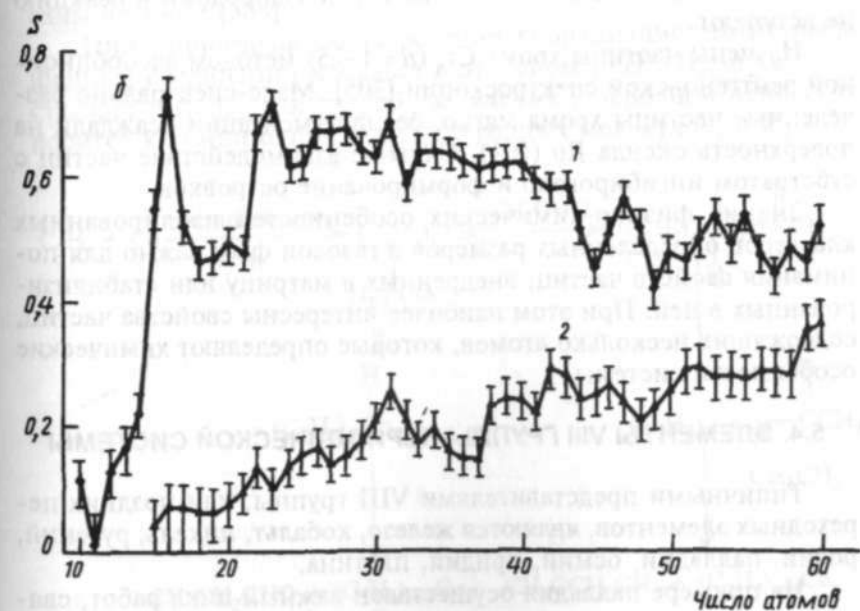
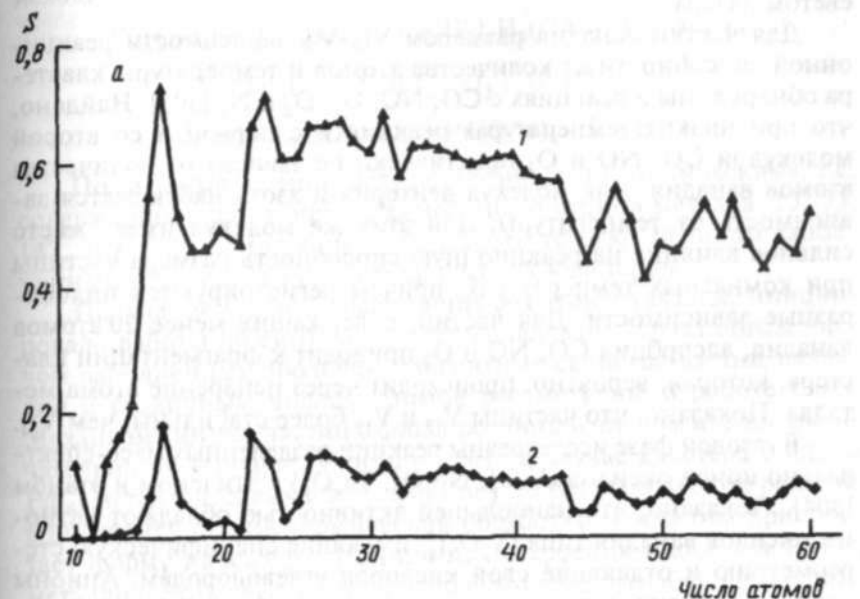


Рис. 40. Зависимость вероятности  $S$  реакции одной (а) и двух (б) молекул азота с частицами  $W_n$  при температуре 80 (1) и 300 К (2) от числа атомов вольфрама в кластере [302]

активационный барьер. Поэтому не исключено, что диссоциация или десорбция может происходить и в процессе нагревания светом лазера.

Для частиц ванадия размером  $V_{10}$ – $V_{60}$  зависимости реакционной способности от количества атомов и температуры кластера обнаружены в реакциях с CO, NO, O<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> [303]. Найдено, что при низких температурах реакция и с первой и со второй молекулой CO, NO и O<sub>2</sub> практически не зависит от количества атомов ванадия. Для молекул дейтерия и азота наблюдается зависимость от температуры. Для этих же молекул имеет место сильное влияние на реакционную способность размера частицы при комнатных температурах, причем регистрируются пилообразные зависимости. Для частиц, содержащих менее 20 атомов ванадия, адсорбция CO, NO и O<sub>2</sub> приводит к фрагментации кластера, которая, вероятно, происходит через испарение атома металла. Показано, что частицы  $V_{13}$  и  $V_{15}$  более стабильны, чем  $V_{14}$ .

В газовой фазе исследованы реакции разделенных масс-спектрально ионов оксидов ( $V_xO_y^+$ ,  $Nb_xO_y^+$ ,  $Ta_xO_y^+$ ) с этиленом и этаном [304]. Показано, что наибольшей активностью обладают катионы оксидов ванадия типа  $(V_2O_5)_n^+$ , имеющие специфическую стереометрию и отдающие свой кислород углеводородам. Анионы оксидов ванадия, ниобия и таллия с углеводородами в реакцию не вступают.

Изучены частицы хрома  $Cr_n$  ( $n = 1$ – $25$ ) методом адсорбционной рентгеновской спектроскопии [305]. Масс-спектрально разделенные частицы хрома мягко, без фрагментации осаждали на поверхность оксида Ru (001). Сильное взаимодействие частиц с субстратом ингибировало и формирование островков.

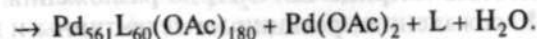
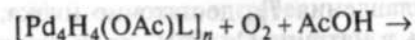
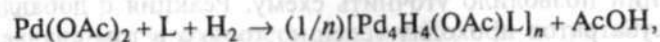
Знание физико-химических особенностей изолированных кластеров определенных размеров в газовой фазе важно для понимания свойств частиц, внедренных в матрицу или стабилизированных в ней. При этом наиболее интересны свойства частиц, содержащих несколько атомов, которые определяют химические особенности системы.

#### 5.4. ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

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

На примере палладия осуществлен важный цикл работ, связанных с получением наночастиц определенного стехиометрического состава [306]. Идентифицирована частица состава  $Pd_{561}L_{60}(OAc)_{180}$ , где L — 1,10-фенантролин и группы OAc обра-

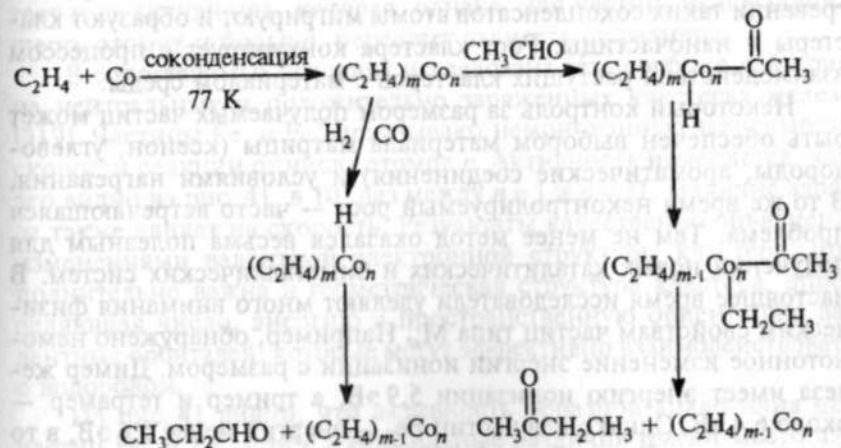
зуют лигандную оболочку. Формирование кластера палладия происходило в две стадии:



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

Получение частиц, содержащих 561 атом палладия, инициировало работы по синтезу кластеров палладия с различным числом заполненных оболочек. Магнитные свойства частиц палладия с различным числом атомов рассмотрены в работе [307]. Механизм синтеза частиц с фиксированным числом атомов окончательно не выяснен. Считается, что в случае кластера с ядром  $Pd_{561}$  металлическая частица формирует кристаллическую решетку в последней стадии термической обработки, когда она приобретает форму икосаэдра. Принципы построения икосаэдрических металлических кластеров на основе модульного обобщения описаны в работе [308].

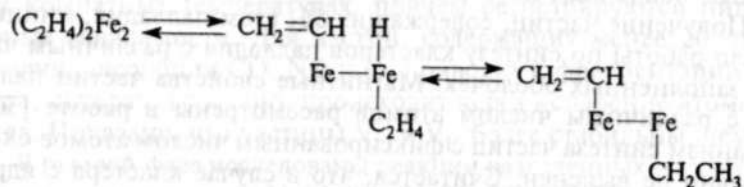
Ниже приведена схема реакции координационно не насыщенных соединений кобальта с этиленом [309]. Процесс представляет интерес как способ увеличения углеродной цепи и относится к химии одно- и двухуглеродных молекул C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>:



Продукт низкотемпературной соконденсации Co и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> обозначен на схеме как  $(C_2H_4)_mCo_n$ . Он может легко реагировать с

ацетальдегидом  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , формальдегидом  $\text{HCHO}$  и, что более важно, со смесью  $\text{CO-H}_2$ . Использование меченных дейтерием соединений позволило уточнить схему. Реакция с добавлением других субстратов проходит успешно только в том случае, если их температура плавления  $T_{\text{пл}}$  достаточно низка, чтобы обеспечить подвижность в матрице  $\text{Co-C}_2\text{H}_4$  до разложения комплекса  $(\text{C}_2\text{H}_4)_m\text{Co}_n$ . К сожалению, реакции не селективны и часть продуктов образуется самопроизвольно.

Интересно, что в аналогичных условиях (77 К) с железом образуются более мобильные комплексы  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}_2$  [310]. Получение и превращение комплексов происходит по схеме



Комплексы типа  $(\text{C}_2\text{H}_4)_m\text{Fe}_n$  устойчивы только при температуре ниже 18 К, а с никелем при температуре 77 К получены комплексы  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ , которые не удалось выделить [311].

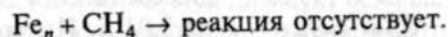
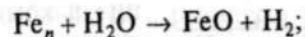
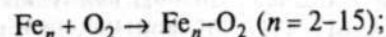
С применением метода низкотемпературной соконденсации паров металлов и различных лигандов созданы и успешно развиваются новые направления металло- и элементоорганики. Из многочисленных в этой области направлений кратко остановимся только на получении дисперсий сольватированных атомов металлов. Обычно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

Некоторый контроль за размером получаемых частиц может быть обеспечен выбором материала матрицы (ксенон, углеводороды, ароматические соединения) и условиями нагревания. В то же время неконтролируемый рост — часто встречающаяся проблема. Тем не менее метод оказался весьма полезным для получения новых каталитических и биметаллических систем. В настоящее время исследователи уделяют много внимания физическим свойствам частиц типа  $\text{M}_x$ . Например, обнаружено немонотонное изменение энергии ионизации с размером. Димер железа имеет энергию ионизации 5,9 эВ, а тример и тетрамер — около 6,4 эВ. Однако для частиц  $\text{Fe}_{9-12}$  энергия менее 5,6 эВ, в то время как для  $\text{Fe}_{13-18}$  более 5,6 [312].

Немонотонные изменения обнаружены и для кластеров  $\text{Ni}_x$ , где  $x = 3-90$  [313]. Наблюдается достаточно плохое согласие с тео-

ретическими предсказаниями [314]. Важно подчеркнуть, что магнитные свойства наночастиц Fe, Co, Ni также зависят от их размера [315-317].

Исследована зависимость реакции  $\text{Fe}_n$  с  $\text{H}_2$  от размера и температуры отжига. Наблюдалось интересное явление: повышение температуры кластер-гелиевого потока приводило к понижению активности частиц. Предложенное возможное объяснение связано с тем, что начальный рост кластеров контролируется кинетически и, вероятно, ведет к формированию более дефектных и в силу этого более активных кластеров. При отжиге кластер способен принимать другую форму, например коллапсировать в более термодинамически стабильную структуру, которая может быть менее активна. Активность  $\text{Fe}_n$  с  $\text{H}_2$  изменяется и с размером частицы. Также с размером частицы резко изменяется энергия связывания адсорбированных  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Видимо, все описанные явления имеют одно и то же происхождение и связаны с изменениями в структуре безлигандного кластера. Для  $\text{Fe}_n$  ( $n = 2-165$ ) образцы с хемосорбированным  $\text{NH}_3$  указывают на существование метастабильных структур. Изучены также реакции частиц  $\text{Fe}_n$  с  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$  [318]:



Отмечено также, что атомы железа не взаимодействуют ни с одним из реагентов, а при увеличении размера частицы возрастает и ее активность, которая, однако, для частиц, включающих шесть атомов и больше, перестает зависеть от размера.

В сопоставимых условиях исследована хемосорбция дейтерия на нейтральных и положительно заряженных кластерах железа [319]. Частицы  $\text{Fe}_n$  и  $\text{Fe}_n^+$  показывают немонотонную зависимость скорости реакции от числа атомов  $n$ . Активность изменяется, как это видно из рис. 41, в  $10^4$  раз между  $n = 1$  и  $n = 31$ . Наличие заряда также влияет на скорость. Результаты качественно объяснены изменениями валентной электронной структуры кластера. Дополнительно важна и геометрическая структура кластера, определяющая число, энергию и пространственную ориентацию валентных орбиталей, которые могут эффективно взаимодействовать с водородом.

Из рис. 41 видно, что активность образцов аналогична для частиц  $\text{Fe}_n$  и  $\text{Fe}_n^+$  при  $n \geq 20$ . Сильные различия имеют место для  $n < 20$ . Частица  $\text{Fe}_n^+$  имеет более острый пик при  $n = 4-6$ . В то же время активность частиц  $\text{Fe}_4^+$  и  $\text{Fe}_5^+$  приблизительно в 1000 и в 1200 раз выше, чем частицы  $\text{Fe}_3^+$ . Она сопоставима с активностью

частицы  $Fe_{18}^+$  и приближается к  $Fe_{23-31}^+$ . Активность кластеров  $Fe_{9-14}^+$  подавлена по сравнению с окружающими кластерами. Из рисунка видно, что это контрастирует с незаряженными частицами, которые имеют широкий максимум в той же области с пиком на частице  $Fe_{10}$ .

Активность, отн. ед.

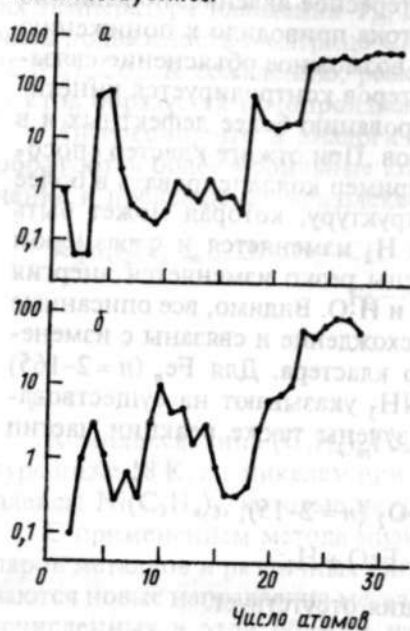


Рис. 41. Влияние размера на активность заряженных (а) и нейтральных (б) частиц железа [319]

электронными оболочками, такими, как у  $Mg_n$ . В отличие от частиц щелочных металлов в кластерах никеля для энергии связывания, приходящейся на один атом, отсутствуют магические числа. В сравнении с другими частицами повышенную стабильность имеют частицы  $Ni_2$  и  $Ni_{13}$ .

Электронные структуры частиц таких переходных металлов, как  $Ni_n$ ,  $Co_n$ ,  $Fe_n$ , усложнены из-за сильных корреляционных эффектов, и они, например, не образуют закрытых электронных оболочек [321].

Интересные результаты получены при взаимодействии оксида углерода с кластерными ионами никеля в газовой фазе [322]. Разделение проводится на квадрупольном масс-спектрометре. Наблюдался никель-карбонильные комплексы типа  $Ni_n(CO)_k^+$  и  $Ni_nC(CO)_l^+$ , где  $n = 1-13$ , а  $k$  и  $l$  изменялись как функции размера кластера, т.е.  $n$ . Для кластеров определенного размера рассчитаны их стабильности в зависимости от числа валентных электро-

нов, что позволило предсказать и согласовать с рентгеноструктурными данными количество связываемых молекул оксида углерода. В целом эти корреляции соблюдаются.

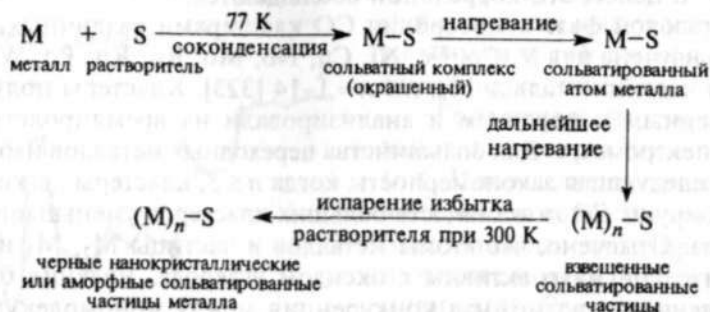
В газовой фазе хемосорбция CO кластерами различных металлов изучена для V, Co, Fe, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rn, Pd, W, Ir, Pt, для частиц металлов  $M_n$ , где  $n = 1-14$  [323]. Кластеры получали лазерным испарением и анализировали на времяпролетном масс-спектрометре. Для большинства переходных металлов наблюдается следующая закономерность: когда  $n \leq 5$ , кластеры легко хемосорбируют CO, а активность больших кластеров уменьшается в 2-3 раза. Отмечено, что атомы металлов и частицы  $M_2$ ,  $M_3$  и  $M_4$  относительно мало активны с оксидом углерода. Явление было объяснено как возможная конкуренция между мономолекулярными разложениями и стабилизацией при столкновениях.

Различия реакционной способности кластеров переходных металлов, таких, как Pd и Pt, в газовой фазе установлены и в их реакциях с  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CD_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ; отмечена общая тенденция изменения активности:  $D_2, H_2 > N_2 > C_2H_4 > CD_4, CH_4, C_2H_6$  [324, 325].

На кластерах платины изучены реакции с рядом более тяжелых углеводородов, чем этан [326, 327]. Показано, что степень дегидрирования увеличивается с размером кластера. Например, в случае циклогексана образуется диаддукт бензола типа  $(C_6H_6)_2Pt_n$  и выделяется 6 молекул водорода. Отмечено, что в то же время бензол сам может дегидрироваться на частицах, содержащих три и более атома платины. Температура, при которой идут реакции частиц платины с углеводородом, оценена приблизительно в 300-600 K, а время — в 100 мкс. Представляет интерес изучение подобных реакций при более низких температурах и больших временах. Отмечено, что такие исследования невыполнимы на импульсных пучках, больше для этого подходит непрерывная струя.

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

Ниже приведена общая стадийная схема получения сольватированных частиц металлов в органических средах [12]:



Первая стадия — это процесс соконденсации при 77 К. При этом обычно образуется слабосольватированный комплекс. Он, как правило, окрашен из-за переноса заряда. Это КПЗ, или донорно-акцепторные комплексы. В криохимии подобные комплексы имеют огромное значение. Они превращают двухкомпонентную систему в однокомпонентную и снимают диффузионные ограничения. Во многих случаях без комплексов нет химических реакций при низких температурах. Образовался комплекс — есть реакция, нет комплекса — отсутствует и реакция [168, 141]. Вторая стадия — нагревание, ведущее к образованию системы М-раствор. Третья стадия — дальнейшее нагревание, ведущее к формированию кластеров  $M_n$ , находящихся в вязкой слипшейся среде типа жидкой глины. Наконец, последняя, четвертая стадия — удаление избытка растворителя и получение системы типа  $M_n$ -растворитель. Это могут быть и кристаллические и аморфные состояния. Процесс стадий 1–3 часто сопровождается не только формированием кластеров металлов, но и их реакциями с растворителем.

Окончательный, конечный размер частицы и ее состояние, например кристалличность, зависят от концентрации металла, активности растворителя и условий нагрева. Фактически во время роста кластеров могут иметь место необычные и неожиданные реакции с растворителем при низких температурах. В частности, с никелем получили системы с такими небольшими кристаллами, что они не были ферромагнитными. Растущие кластеры интенсивно взаимодействовали с алканами (растворителями) и активировали связи С–Н и С–С во время нагревания при температуре 150 К [328].

Здесь важно подчеркнуть, что реакция имеет место при низких температурах и что растущие кластеры более активны, чем

чистые металлические поверхности. Последнее предполагает образование и существование дефектов во время роста кластеров. Необычная природа роста частиц в органических средах приводит к новым особенностям. Кинетический контроль ведет к возникновению дефектов и полостей. Образование подобных мест на растущей частице металла может обеспечивать лучшее сочетание энергии орбиталей и способствовать расщеплению С–Н-связи. Возможны и реакции с растворителем. На получение частиц влияют концентрация металла, активность растворителя, условия нагревания, добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ).

С использованием растворителей также получены частицы, включающие два различных металла. Одна из схем подобного синтеза на примере марганца и кобальта с использованием метода дисперсий сольватированных атомов приведена на рис. 42 [329].

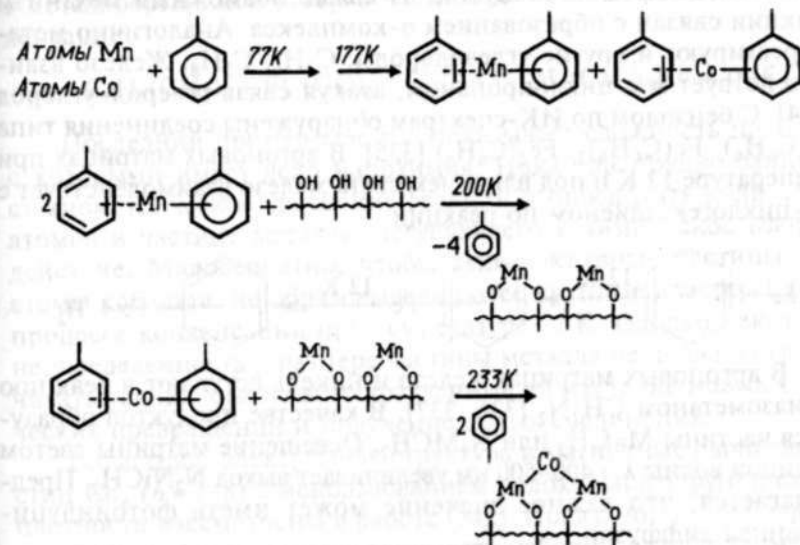


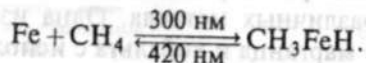
Рис. 42. Формирование частиц Co-Mn из диспергированных сольватированных атомов этих металлов [329]

Полученная система была использована как катализатор гидрирования бутена-1 при температуре 213 К [330]. Оказалось, что скорость гидрирования выше у биметаллического катализатора, чем у индивидуальных кобальта и марганца. В данном случае наблюдается явление синергизма. Подобные каталитические системы либо активно вводятся в поры цеолитов, либо синтезируются в них [40, 331].

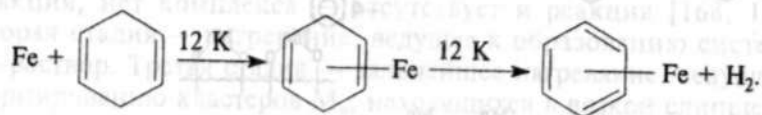
Для металлов VIII группы ( $M = Ru, Os, Rh$ ) обнаружены реакции окислительного присоединения. Например, реакции типа

$M + CH_4 \rightarrow [M-H-CH_3] \rightarrow CH_3MH$  идут легко, без энергии активации при температуре 10 К в матрице аргона. Реакции способствует высокая (50–60 ккал/моль) энергия связи металл–водород. Реакционная способность частиц коррелирует с теплотой испарения металлов, и, следовательно, важное значение имеет кинетическая энергия атомов.

Кобальт, никель и железо взаимодействуют с метаном только под влиянием света при длине волны  $\lambda = 300$  нм, а свет с длиной волны  $\lambda = 420$  нм приводит к обратной реакции [331–333]. На примере железа процесс идет по схеме



Частица металла атакует С–Н-связь. Возможный механизм реакции связан с образованием  $\sigma$ -комплекса. Аналогично метану реагируют и другие углеводороды:  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ . Железо взаимодействует и с циклопропаном, атакуя связь углерод–углерод [334]. С бензолом по ИК-спектрам обнаружены соединения типа  $Fe(C_6H_6)$ ,  $Fe(C_6H_6)_2$ ,  $Fe_2(C_6H_6)$  [335]. В аргоновых матрицах при температуре 12 К и под влиянием света железо взаимодействует с 1,4-циклогексадиеном по реакции



В аргоновых матрицах железо и никель вступают в реакцию с диазометаном  $CH_2N_2$  [336, 337]. В качестве продуктов образуются частицы  $M=CH_2$  или  $N_2MCH_2$ . Освещение матрицы светом с длиной волны  $\lambda = 400$ –500 нм увеличивает выход  $N_2NiCH_2$ . Предполагается, что важное значение может иметь фотоиндуцированная диффузия.

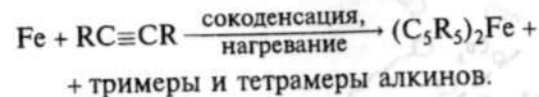
Обнаружены интересные реакции частиц металлов из VIII группы с тройными связями [338, 339]. В аргоне при температуре 15 К железо и никель с ацетиленом дают соединения  $M(C_2H_2)$ . При этом для железа скорее образуется  $\sigma$ -, а не  $\pi$ -комплекс, так как изменений в ИК-спектрах тройной связи не отмечено, а имеет место изменение связи С–Н в области  $\nu = 3270 \text{ см}^{-1}$ . Предполагается, что процесс идет по схеме



Для никеля, вероятно, предпочтительнее образование  $\pi$ -комплекса.

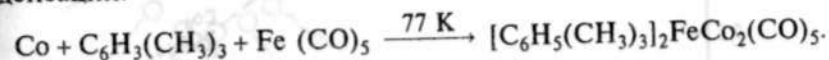
Приведенные примеры показывают чувствительность сходных реакций к перегруппировкам и воздействию света.

При взаимодействии атомов железа с алкинами получены замещенные ферроцены [340]. Предполагается, что реакция идет по схеме



Для подобного необычного превращения необходим разрыв по крайней мере одной тройной связи. Механизм реакции не был установлен.

Анализ взаимодействия никеля с  $NH_3$ ,  $CH_4$  и  $H_2O$  проведен в работе [168]. Предложен интересный метод получения новых тринуклеарных соединений на основе реакций атомов металлов с металлоорганикой [341]. В частности, описана реакция сокоденсации:



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

Геометрия, электронная структура и магнитные свойства частиц  $Co_n$  ( $n = 2$ –8) с использованием нелокального функционала плотности рассмотрены в работе [342]. Показано, что небольшие кластеры кобальта можно описывать набором разных геометрических структур, не сильно различающихся по энергии. В указанной работе предложено уравнение

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

которое описывает зависимость относительной скорости реакции  $v$  частиц кобальта с дейтерием от числа атомов кобальта  $n$  и энергии связывания  $E_{cb}$ ;  $E_0$  и  $k$  — константы. С применением этого уравнения обработаны данные по реакции  $Co_n$  и  $D_2$  [296]. Полученные результаты приведены на рис. 43.

Низкая активность кластера  $Co_6$  может быть объяснена большой энергией связывания и его повышенной стабильностью.

В свою очередь, частицы  $Co_7$  и  $Co_8$  имеют более низкую энергию связывания на атом, чем  $Co_6$ , и это может приводить к их более высокой активности.

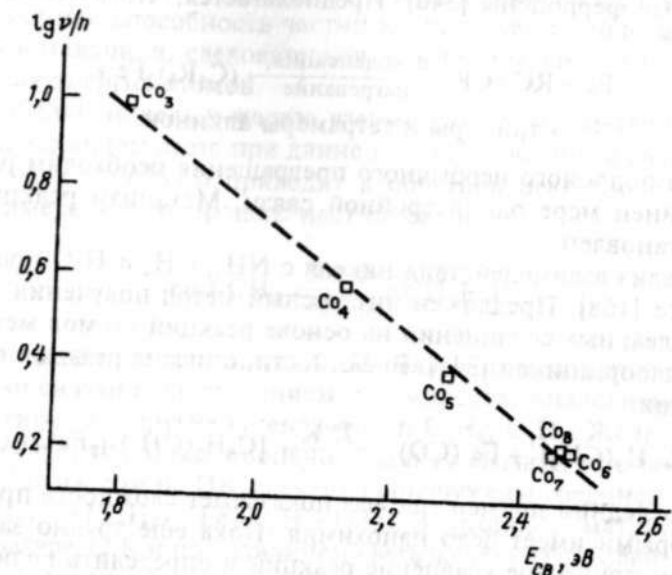


Рис. 43. Зависимость относительной скорости  $v$  реакции между частицами кобальта и дейтерием от числа атомов кобальта  $n$  [296]

Одним из типов химических нанореакторов являются различные типы мицелл. С применением толуола и ПАВ получены, например, частицы кобальта размером 3 нм [343]. Схема подобного синтеза приведена на рис. 44. Фактически в таких синтезах размер получаемых частиц определяется размером полости мицеллы. Показано, что частицы кобальта имеют тенденцию к образованию стержнеобразных частиц длиной 11 нм и диаметром 3–4 нм.

Оригинальные частицы получены при использовании органических растворителей и двух металлов. При этом очень важно, что удалось смешать металлы, не смешивающиеся в обычных условиях. На рис. 45 приведен один из таких примеров [344]. Атомы паров железа и лития улавливаются в холодном пентане при 77 К. При последующем нагревании осуществляется агрегация атомов. Происходит, как мы видим, образование кластеров Fe-Li. Кинетический контроль роста в холодном жидком пентане ведет к получению кристаллов  $\alpha$ -железа размером 3 нм, окруженных средой из некристаллического лития. Общий размер частиц 20 нм. Порошок пирофорен. Площадь поверхности 140 м<sup>2</sup>/г. Контролируемое окисление для защиты от воспламенения и нагревание

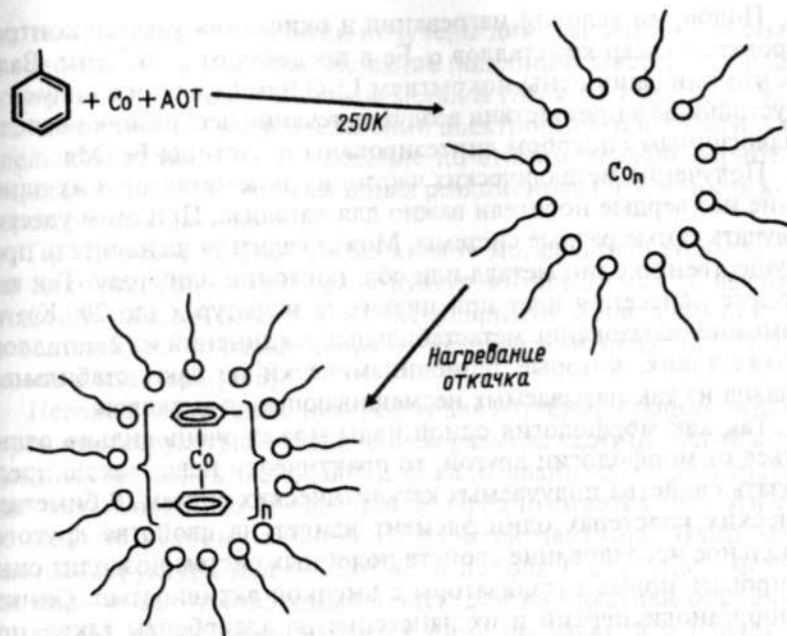


Рис. 44. Схема синтеза и стабилизации наночастиц кобальта в мицеллах [343]. AOT — бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия

этого кластера ведут к луковичной типа ядро-оболочка гибридной структуре. Ядро состоит из кристаллов  $\alpha$ -Fe, а оболочка из металлического лития или его оксида.

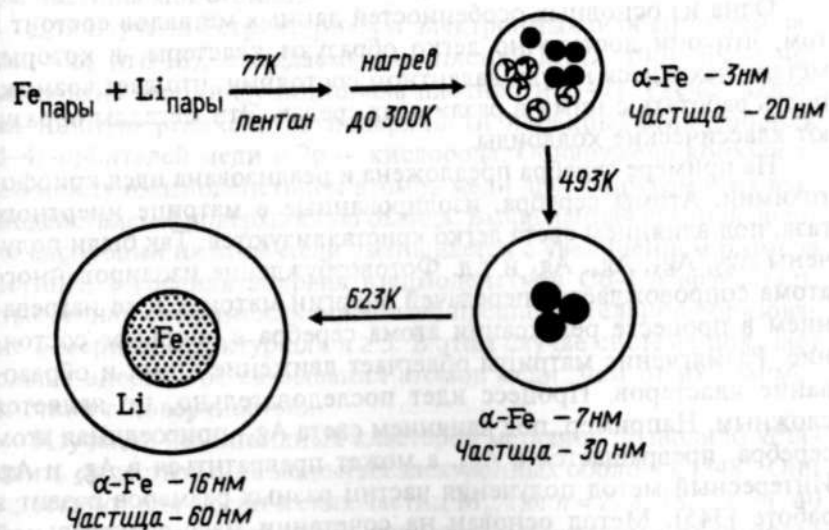


Рис. 45. Получение частиц несмешивающихся металлов [344]



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

Получение металлических частиц из двух металлов и их нанесение на твердые носители важно для катализа. При этом удается получать самые разные системы. Может садиться на носитель преимущественно один металл или оба, послойно или сразу. Так как процесс нанесения идет при низких температурах (до 200 К), то возможно образование метастабильных соединений из 2 металлов, и даже таких, которые термодинамически не дают стабильных сплавов из так называемых несмешивающихся металлов.

Так как морфология одной пары может очень сильно отличаться от морфологии другой, то практически невозможно предсказать свойства получаемых каталитических систем. В биметаллических кластерах один элемент влияет на свойства другого. Детальное исследование свойств подобных систем позволит синтезировать новые катализаторы с высокой активностью. Синтез криоорганодисперсий и их нанесение на адсорбенты также позволяет получить новые каталитические системы.

### 5.5. ПОДГРУППЫ МЕДИ И ЦИНКА

В эти подгруппы периодической системы входит ряд важных и интересных металлов: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg.

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

На примере серебра предложена и реализована идея криофотохимии. Атомы серебра, изолированные в матрице инертного газа, под влиянием света легко кристаллизуются. Так были получены  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_3$ ,  $\text{Ag}_4$ ,  $\text{Ag}_5$  и т.д. Фотовозбуждение изолированного атома сопровождается передачей энергии матрице и ее нагреванием в процессе релаксации атома серебра в основное состояние. Размягчение матрицы облегчает движение атома и образование кластеров. Процесс идет последовательно, но является сложным. Например, под влиянием света  $\text{Ag}_3$ , присоединяя атом серебра, превращается в  $\text{Ag}_4$ , а может превратиться в  $\text{Ag}_2$  и Ag. Интересный метод получения частиц разных размеров развит в работе [345]. Метод основан на сочетании масс-спектральной селекции с последующей конденсацией частиц в матрицах инерт-

ных газов. Таким путем были получены димеры и тримеры большого числа металлов. Исследование подобных кластеров и кластеров с большим числом атомов металла ( $M_5$  и  $M_7$ ) методом ЭПР дало информацию о распределении электронной плотности и по отдельным атомам. Распределение по атомам неравномерное, с чем, вероятно, связана и различная реакционная способность кластеров разных размеров.

Простейшей структурой из атомов металла является линейная цепочка. Для подобных структур интервал между высшей занятой и чужней вакантной молекулярными орбиталями обычно осциллирует в зависимости от четного или нечетного числа атомов в кластере [346].

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

Для изучения структурных и электронных особенностей частиц  $\text{Cu}_n$  ( $n \leq 18$ ), осаждаемых на пленку MgO (100), была использована теория функционала плотности [347]. Расчет включал полную релаксацию поверхности перекрывания уровней 3d-4s-орбиталей меди и 2p — кислорода. Обнаружена конкуренция между взаимодействием атомов меди друг с другом и их взаимодействием с поверхностью оксида. Вычисленная средняя энергия адсорбции на атом меди уменьшается с увеличением размера частицы, а средняя энергия взаимодействия Cu-Cu возрастает. Отмеченная особенность объясняет предпочтительное образование 3-мерных структур для  $n \geq 5$ . В этом случае система получает больше энергии от связывания атомов меди, чем от их взаимодействия с поверхностью.

Изучение безлигандных кластеров металлов позволило установить существование закрытых электронных оболочек [348]. Они существуют для сферических частиц  $M_n$ , где  $n = 2, 8, 18, 20, 34, 40$  и т.д. Именно эти кластеры являются термодинамически более стабильными и относительно наиболее распространенными. Для

этих частиц также наблюдается более высокая энергия ионизации, низкое сродство к электрону и более низкая реакционная способность по сравнению с частицами, имеющими открытую оболочку.

Возможность присоединения химических реагентов к кластерам с открытой оболочкой исследовалась на примере частиц меди. Изучались  $\text{Cu}_6$ ,  $\text{Cu}_7^+$ ,  $\text{Cu}_{17}^+$  и другие кластеры. Атомы металлов моделировали как одноэлектронные системы, используя эффективный потенциал ядра, его поляризуемость и хемосорбцию оксида углерода на различные места кластера [348]. Полученные результаты приведены в табл. 18.

Таблица 18

Энергия хемосорбции оксида углерода на нейтральных и заряженных частицах меди, эВ

Кластер	Нейтральная частица	Катион
$\text{Cu}_1$	0,10	1,18
$\text{Cu}_2$	0,60	1,06
$\text{Cu}_3$	0,93	1,00
$\text{Cu}_4$	1,03	1,04
$\text{Cu}_5$	0,46	1,19
$\text{Cu}_6$	1,06	1,23
$\text{Cu}_7$	0,59	1,42
$\text{Cu}_8$	0,44	0,93
$\text{Cu}_9$	0,72	0,88
$\text{Cu}_{10}$	0,31	0,66

Если рассматривать оксид углерода как лиганд с двумя электронами, а каждый атом меди как донор одного электрона, то закрытые электронные оболочки должны иметь  $\text{Cu}_6\text{CO}$  и  $\text{Cu}_7^+\text{CO}$ . Теоретическое моделирование в согласии с экспериментом показывает, что это справедливо. Действительно, частицы  $\text{Cu}_6\text{CO}$  и  $\text{Cu}_7^+\text{CO}$ , как видно из таблицы, имеют наибольшую энергию хемосорбции. Более стабильна и частица  $\text{Cu}_{17}^+\text{CO}$ , тоже имеющая закрытую оболочку. Эффект влияния типа оболочки менее заметен на малых кластерах. Возможно, это связано с тем, что одиночная пара электронов может присоединяться к незаполненной  $1p$ -оболочке кластера.

Методом низкотемпературной соконденсации также удобно получать коллоидные частицы. Атомы золота, например, конденсировали с ацетоном, этанолом, тетрагидрофураном, триметиламином, диметилформалином, диметилсульфатоксидом. Конденсаты нагревали и получали стабильные частицы золота размером около 6 нм [349]. Особенность перечисленных выше растворителей заключается в том, что не было обнаружено никаких реакций. Имела место только стабилизация частиц золота растворителем. Это «чистые» коллоидные растворы, которые последующим распылением можно использовать для получения пленочных покрытий различной толщины. Некоторые растворители могут частично входить в пленку, но их можно удалять нагреванием.

Методом низкотемпературной соконденсации также удобно получать коллоидные частицы. Атомы золота, например, конденсировали с ацетоном, этанолом, тетрагидрофураном, триметиламином, диметилформалином, диметилсульфатоксидом. Конденсаты нагревали и получали стабильные частицы золота размером около 6 нм [349]. Особенность перечисленных выше растворителей заключается в том, что не было обнаружено никаких реакций. Имела место только стабилизация частиц золота растворителем. Это «чистые» коллоидные растворы, которые последующим распылением можно использовать для получения пленочных покрытий различной толщины. Некоторые растворители могут частично входить в пленку, но их можно удалять нагреванием.

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

На примере золота решена еще одна проблема нанохимии, которую условно можно сформулировать как пересольватацию, т.е. перевод частиц из одного растворителя в другой без изменения размера. Схематически процесс изображен на рис. 46 [12].

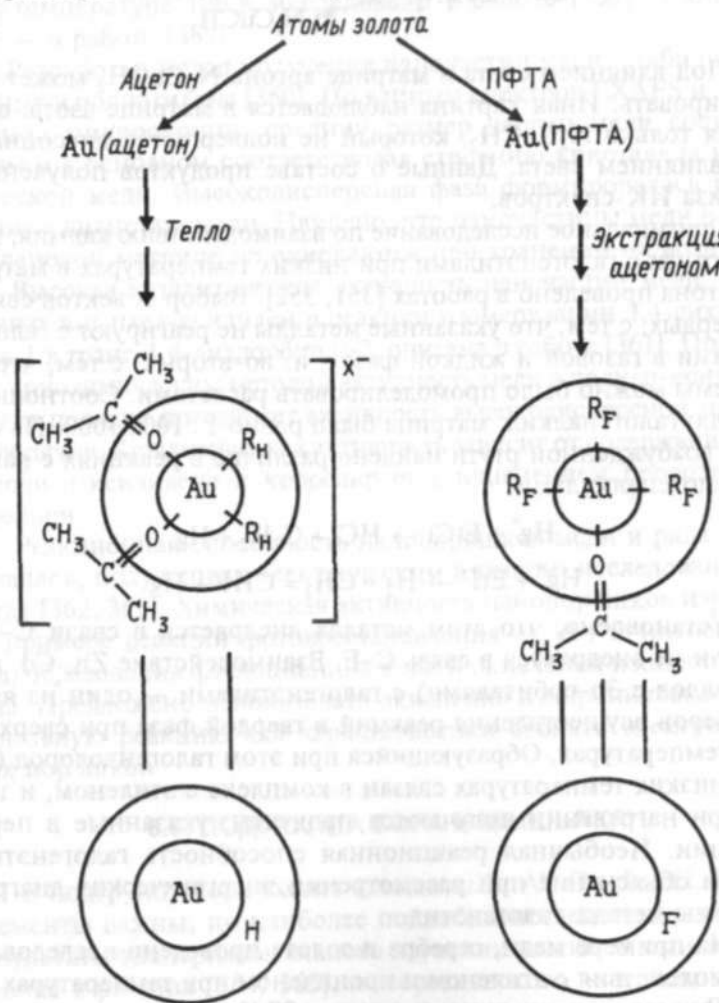


Рис. 46. Агломерация атомов золота в ацетоне и перфтор-*n*-трибутиламине ( $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{N}$  (ПФТА)).  $R_H$  — фрагмент ацетона,  $R_F$  — фрагмент ПФТА [12]

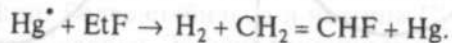
При нагревании образуется коллоидный раствор Au в перфтор-*n*-трибутиламине (ПФТА) темно-коричневого цвета, при экстракции ацетоном раствор обесцвечивается, а верхний слой ацетона за счет частиц золота приобретает пурпурный цвет [12].

Из других реакций элементов подгруппы отметим взаимодействие меди с диазометаном при температуре 12 К [350]. В аргонной матрице образуются два продукта по схеме



Под влиянием света в матрице аргона  $\text{N}_2\text{CuCH}_2$  может диссоциировать. Иная картина наблюдается в матрице азота: образуется только  $\text{N}_2\text{CuCH}_2$ , который не подвергается диссоциации под влиянием света. Данные о составе продуктов получены из анализа ИК-спектров.

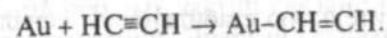
Оригинальное исследование по взаимодействию кадмия, цинка и ртути с галогенэтилами при низких температурах в матрице криптона проведено в работах [351, 352]. Выбор объектов связан, во-первых, с тем, что указанные металлы не реагируют с галогенэтилами в газовой и жидкой фазах, и, во-вторых, с тем, что эти системы можно было промоделировать расчетами. Соотношение металл: галогеналкил: матрица было равно 1 : 100 : 1000. На примере возбужденной ртути найдено различие в реакциях с разными галогеналкилами:



Установлено, что атом металла внедряется в связи C–Cl и C–Br и не внедряется в связь C–F. Взаимодействие Zn, Cd, и Hg (металлов с 3р-орбиталями) с галогенэтилами — один из ярких примеров осуществления реакций в твердой фазе при сверхнизких температурах. Образующийся при этом галогенводород (HX) при низких температурах связан в комплекс с этиленом, и только при нагревании получают продукты, указанные в первой реакции. Необычная реакционная способность галогенэтилов нашла объяснение при рассмотрении энергетических диаграмм системы металл–галогенэтилен.

На примере меди, серебра и золота проведено исследование взаимодействия с этиленом и пропиленом при температурах 77 и 4 К. В углеводородных матрицах при 77 К обнаружено образование комплексов  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ ,  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ,  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  [353–356]. При температуре 4 К найдены комплексы с

пропиленом типа  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_6)$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ ,  $\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_6)$ ,  $\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ . Интересно, что комплексы с серебром не были обнаружены. Это указывает на то, что образование комплексов исключительно чувствительно к энергетическим уровням взаимодействующих орбиталей. Например, золото с ацетиленом дает винильный радикал, а не комплекс [357]:



Взаимодействие анионов золота  $\text{Au}_n^-$ , где  $n = 1-3$ , с CO и  $\text{O}_2$  при температуре 100 К исследовано в работе [358], а анионов  $\text{Au}_6^-$  — в работе [359].

Разработан метод получения наночастиц меди, стабилизированных в полиэтилене [360]. По данным спектров EXAFS и электронной микроскопии, средний размер частиц меди составлял 17 нм и в основном соответствовал строению кристаллов металлической меди. Высокодисперсная фаза формировалась разложением диацетата меди. Найдено, что наночастицы меди в полиэтиленовой матрице не окисляются при хранении на воздухе.

Высокая каталитическая активность наночастиц меди, включенных в *p*-пара-ксилилен в реакции изомеризации 3,4-дихлорбутена-1 в транс-1,4-дихлорбутен-2, описана в работе [361]. Полученная криохимическим методом активность меди в поли-*p*-ксилилене на два порядка превышает активность высокодисперсной меди на силикагеле. Каталитическая активность зависит от содержания меди в поли-*p*-ксилилене и коррелирует с изменением проводимости образцов.

Реакционная способность нанопорошков меди и ряда других металлов, полученных электрическим взрывом, исследована в работах [362, 363]. Химическая активность нанопорошков изучалась на примере реакций фотовосстановления *o*-, *p*-, *m*-нитроанилинов, образования фталоцианина меди и окисления изопропилбензола. Предложено использовать окисление изопропилбензола как модельную реакцию для характеристики свойств электровзрывных порошков.

## 5.6. ПОДГРУППА БОРА И МЫШЬЯКА

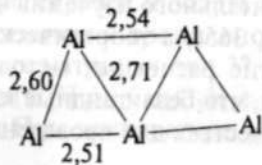
В подгруппу бора входят элементы B, Al, Ga, In, Tl. Все эти элементы важны, но наиболее подробно исследован алюминий. Результаты экспериментального изучения частиц алюминия приведены в работах [364, 365], а теоретического — в работах [366, 367]. Широкое развитие расчетных методов анализа кластеров металлов связано с тем, что безлигандные кластеры не удается получать в больших количествах для проведения экспериментальных

исследований. Кроме того, небольшие частицы, как правило, метастабильны.

Наиболее детальный теоретический анализ частиц алюминия проведен в работе [367]. Методами теории функционала плотности исследованы нейтральные и заряженные частицы  $Al_n$  ( $n \leq 15$ ). Для кластеров алюминия изучено влияние размера на энергию связывания, относительную стабильность, каналы фрагментации частиц, ионизационный потенциал, вертикальное и адиабатическое сродство к электрону. Найдено, что для частиц, содержащих менее 6 атомов, характерна двумерная структура, а для частиц, включающих более 6 атомов, — трехмерная. Изменение геометрии сопровождается и соответствующей трансформацией электронной структуры, отражающейся в концентрации s- и p-электронов на ВЗМО. Энергия связывания изменяется монотонно с увеличением размера частицы, но  $Al_7$ ,  $Al_7^+$ ,  $Al_7^-$ ,  $Al_{11}^-$ ,  $Al_{13}^-$  имеют большую стабильность по сравнению со своими соседями. По мнению авторов работы [367], это, вероятно, обусловлено существованием смешанных валентных состояний. Для частиц с числом атомов меньше 7 характерно одновалентное, а для частиц, где число атомов больше 7, — трехвалентное состояние алюминия.

Найдено, что ширина запрещенной зоны составляет 1,5 эВ для аниона  $Al_{13}^-$  и много больше чем 0,3 и 0,4 эВ для частиц  $Al_{12}$  и  $Al_{14}$  соответственно. Число 13 является значительно менее магическим для нейтрального и положительно заряженного кластера. Другой магический кластер —  $Al_7$ , но только если он заряжен положительно. Вычисленная ширина запрещенной зоны равна 1,6; 0,4 и 0,45 эВ для частиц  $Al_7^+$ ,  $Al_6^+$  и  $Al_8^+$  соответственно.

Исследована и серия частиц, включающая 5 атомов [368, 369]. Наиболее детально изучены кластеры  $Al_5^-$ ,  $Al_5$  [370]. Были использованы квантово-химические расчеты уровня MP2/6-311 + G\* и гибридный метод, включающий методы Хартри-Фока и функционала плотности в комбинации с фотоэлектронным спектром аниона  $Al_5^-$ . Обнаружено, что наилучшее согласие экспериментальных и расчетных данных имеет место для плоской структуры  $C_{2v}$ . Анализ электронной структуры и молекулярных орбиталей кластеров привел к выводу, что возникновение плоских и пятичленных структур обусловлено четырехцентровыми периферическими связями. Для кластеров  $Al_5^-$ ,  $Al_5$  наилучшее согласие с экспериментом дает структура



(длины связей приведены в ангстремах). По мнению авторов работы [370], причины планарности подобных структур еще необходимо исследовать.

Для алюминия изучены реакции его кластерных ионов  $Al_n^+$  с кислородом [371] и дейтерием [372]. Для дейтерия обнаружены и химические реакции, и образование метастабильных аддуктов. Образование метастабильных частиц связано с отсутствием стабилизирующих столкновений. Энергия активации  $E_{акт}$  образования аддуктов увеличивается с ростом размера кластера и проявляет колебания в зависимости от четности и нечетности кластера. Большие  $E_{акт}$  имеют нечетные кластеры. Уменьшение  $E_{акт}$  для кластеров с четным числом атомов, вероятно, может быть связано с уменьшением отталкивания в переходном состоянии из-за присутствия неспаренного электрона на высшей занятой молекулярной орбитали. Приведем основные продукты химической реакции: для небольших кластеров это  $Al_{n-1}D^+$ ,  $Al_{n-2}^+$  и  $Al^+$ , для больших кластеров —  $Al_nD^+$  и  $Al_{n-1}D^+$ .

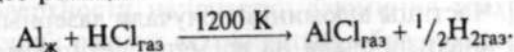
Анализ влияния размера частицы и энергии столкновений для реакций  $Al_n$  с кислородом к следующим выводам показывает, что сечение реакций увеличивается с размером частицы и хемосорбция  $O_2$  на кластерах сопровождается быстрой потерей двух молекул  $Al_2O_3$ . Остающиеся частицы  $Al_{n-4}^+$  обладают достаточным избытком энергии, чтобы выделить один или несколько атомов алюминия.

Нейтральные  $Al_n$  и заряженные частицы по-разному реагируют с  $O_2$ . Нейтральный аддукт  $Al_nO_2$  может быть просто кластером алюминия со свободно связанным кислородом.

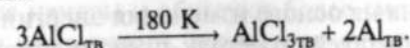
В отличие от кислорода аммиак слабо хемосорбируется кластерами алюминия [373].

Получены кластеры, содержащие два кристалла типа  $Ni_xAl_y$ ,  $NbAl$ ,  $CoAl$  и др. [374]. Затронем лишь новую химию низковалентных соединений алюминия [375, 376].

При взаимодействии расплавленного алюминия с газообразным  $HCl$  идет реакция

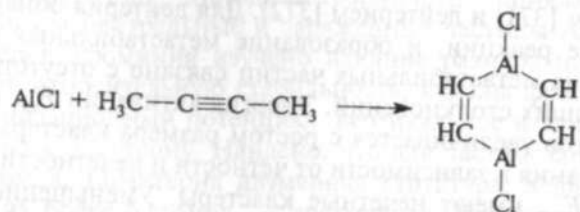


Выход в этой реакции составляет 90%. Образовавшийся газообразный  $AlCl$  конденсируют на холодную поверхность криостата. При его нагревании до 180 К имеет место реакция диспропорционирования:



Таким образом, активный твердый  $AlCl$  может длительное время существовать только при температуре 77 К. Сокоонденсация

AlCl с бутином-2 приводит к димеру 1,4-диалюминийциклогексадиену, существующему в виде зигзагообразной сэндвичевой структуры:



Аналогичные химические превращения отмечены и для галлия [377]. Много внимания уделяется соединениям галлия с мышьяком [378], на основе которых создаются полупроводниковые приборы. Алюминий также активно используется для получения тонких пленок [379].

Исследуется реакционная способность наиболее активных кластеров в зависимости от природы взаимодействующих молекул. В табл. 19 приведена относительная реакционная способ-

Таблица 19

Реакционная способность частиц алюминия с разными молекулами [380]

Молекула	Относительная реакционная способность	Наиболее активные кластеры	Продукт реакции
CH <sub>4</sub>	Не реагирует	—	—
D <sub>2</sub>	4	Al <sub>6</sub>	Al <sub>n</sub> D <sub>2</sub> (6 ≥ n ≥ 15)
D <sub>2</sub> O	200	Al <sub>10</sub> , Al <sub>17-20</sub>	Al <sub>n</sub> (D <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> (n ≥ 8, y = 1-3)
CO	400	Al <sub>6</sub>	—
CH <sub>3</sub> OH	2000	Al <sub>10</sub> , Al <sub>16-17</sub>	Al <sub>n</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>y</sub> (n ≥ 3, y = 1-2)
O <sub>2</sub>	6000	Al <sub>2</sub> , Al, Al <sub>n</sub> (n > 25)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>n</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>y</sub> (n ≥ 7, y = 1-2)

ность частиц алюминия Al<sub>n</sub> (n = 1-30) с молекулами различных веществ [380]. Частицы алюминия получали лазерным испарением, продукты анализировали на времяпролетном масс-спектрометре. Из таблицы видно, что реакционная способность частиц алюминия изменяется в ряду O<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub>OH > CO > D<sub>2</sub>O > D<sub>2</sub>. Метан не реагирует ни с одной из частиц алюминия. Считается, что все реакции представляют хемосорбцию молекул, и их активность рассмотрена на основе изменения энергии взаимодействия молекулярных орбиталей по методу, предложенному в работе [381]. Основная идея работы состоит в промотировании электрона от кластера металла на антисвязывающую орбиталь присоединя-

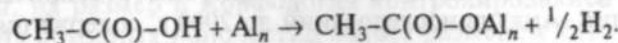
мой молекулы. Объяснение реакционной способности частиц разных размеров связано с реакциями роста кластеров типа Al<sub>n</sub> + Al → Al<sub>n+1</sub> или Al<sub>n</sub> + Al<sub>2</sub> → Al<sub>n+2</sub>.

Подобные реакции могут превращать активные частицы в неактивные и, наоборот, неактивные в активные.

Интересные результаты по активности наночастиц алюминия приведены в работе [382]. Для получения частиц алюминия использован конденсационный метод, разработанный в Институте химической физики АН СССР в конце 50-х гг. XX в. [383]. Усовершенствованный вариант метода, названный «левитационно-струйным», использует бесконтактное удерживание и нагрев испаряющейся капли металла полем высокочастотного индуктора в потоке инертного газа [384]. Метод позволяет, изменяя давление инертного газа и скорость его потока, регулировать размер получаемых наночастиц металла. Огромным преимуществом также является отсутствие контакта капли с какими-либо примесями, благодаря чему получаемые наночастицы металла не содержат лишних загрязнений.

Синтезированные левитационно-струйным методом частицы алюминия со средним размером 5,6; 37 и 100 нм исследованы в процессах адсорбции и реакциях с обычной и дейтерированной водой, оксидами углерода, парами уксусной кислоты, гексаметилдисилозаном и акриловой кислотой [382, 385]. Адсорбция паров воды проводилась при комнатной температуре, десорбцию изучали в режиме линейного температурного программирования и продукты реакции определяли масс-спектральным анализом. Было обнаружено, что частицы меньших размеров имеют более широкое распределение по энергии поверхностных активных центров. Адсорбция воды на свежую поверхность происходит с образованием сильной химической связи и не зависит от среднего размера частиц. Один цикл адсорбция—десорбция приводит к полной гибели активных центров адсорбции воды.

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



Обнаружено, что частицы с размером 6 нм имеют дополнительные активные центры и образуют более сильные связи с адсорбированными молекулами, которые не препятствуют взаимодействию поверхности наночастиц алюминия с парами воды и атмосферным кислородом.

Подгруппа мышьяка включает элементы As, Sb и Bi, которые образуют нанополупроводники. При испарении из ячейки Кнудсена некоторых металлов и их смесей был идентифицирован ряд интерметаллических полярных соединений, таких, как  $Cs_2Sb_2$ ,  $Cs_2Sb_4$ . Образуются также  $Cs_6Sb_4$ ,  $Cs_6Sb_4Bi$ ,  $Cs_6Sb_2Bi_2$ ,  $Cs_2Sn_2Sb_3$ ,  $CsInSb_3$  [386, 387]. Предполагается, что предшественниками соединений, содержащих цезий и сурьму, являются атомы Cs и молекулы  $Sb_2$  и  $Sb_4$ . (Аналогичным образом синтезированы  $Na_2Te_2$ ,  $Na_2Te_3$ ,  $Ce_2Te_2$ ,  $Ce_2Te_3$  [388].)

В газовой фазе получены также частицы  $In_xP_y$ , содержащие 5–14 атомов [389]. Нечетные кластеры по сравнению с четными интенсивнее поглощают свет. Энергия возбуждения изменяется от 0,84 до 1,84 эВ. Четные кластеры более распространены, чем нечетные, и имеют более высокую энергию диссоциации. Считается, что четные кластеры имеют закрытую оболочку и синглетное основное состояние, а нечетные — открытое мультиплетное основное состояние. Интересно, что адсорбционные спектры поглощения кластеров сравнимы со спектрами контактного полупроводника.

## 5.7. АНСАМБЛИ С УЧАСТИЕМ НАНОЧАСТИЦ

В различных вариантах синтеза наночастиц металлов методами конденсации процесс начинается с формирования наночастиц из отдельных атомов металла, и его можно рассматривать как самосборку или самоорганизацию атомов с образованием ансамблей. Самоорганизацию определяют как набор пересекающихся многокомпонентных процессов самоассоциации. Этот сложный самопроизвольный процесс, ведущий к возникновению порядка в пространстве и/или во времени [390], в принципе, может приводить к возникновению различных размерных эффектов. Он включает структурный и динамический порядок равновесных и неравновесных структур.

Применительно к наночастицам металлов принято рассматривать ансамбли как самих частиц, так и стабилизирующих защитных слоев. Особое внимание уделяется влиянию на процессы самоорганизации химической природы стабилизирующих соединений. Анализ исследований до 2000 г. содержится в обзоре [7]. Получение частиц металлов, покрытых тиолами, и их самоорганизация в одно-, двух- и трехмерные суперрешетки рассмотрены в обзоре [188].

Процессы организации и самоорганизации наночастиц наиболее широко исследуют на примере частиц серебра и золота. Монодисперсные нанокристаллы серебра были стабилизирова-

ны хемосорбцией додекантиола на рецепторных участках поверхности кристалла [391]. Кинетика агрегации и структура образующихся ансамблей зависит от числа позиций рецепторов на поверхности нанокристалла.

Получение чередующихся положительно заряженных частиц золота и отрицательно заряженных частиц серебра и процессы их самоорганизации в присутствии 4-меркаптоанилина и 4-меркаптобензойной кислоты на поверхности стекла описаны в работе [392]. Рассмотрено также формирование одномерных слоев из частиц золота на кремниевых подложках [393]. Этот процесс осуществлен с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) для обработки поверхности и химического осаждения частиц золота.

Влияние размера частиц золота на процессы самоорганизации додекантиолов описано в работе [394]. Использовались частицы размером от 1,5 до 5,2 нм, что соответствует наличию в ядре порядка 110–4800 атомов золота и от 53 до 520 цепей алкантиолов. Методами ЯМР, ИК-Фурье-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, масс-спектрометрии и термического анализа изучены свойства тиолов, адсорбированных на наночастицах. Установлено, что конформация алкильных цепей тиолов более упорядочена на крупных частицах. Характер упаковки изменяется начиная с размера 4,4 нм. На частицах большего размера формируется двумерный слой, а для частиц меньшего размера наблюдаются элементы трехмерной упаковки.

Самоорганизация частиц золота размером 4,6 нм приводит к образованию агрегатов частиц с диаметром около 30 нм [395]. Исходные частицы получали из  $HAuCl_4$  восстановлением  $NaBH_4$  в присутствии  $HSCH_2COONa$ . Удаление из раствора избытка ионов металла с помощью диализа вызывало образование более крупных агрегатов. До проведения диализа в электронном спектре не обнаруживали характерного для частиц золота пика плазмона.

Методология получения материалов, основанная на использовании «кирпичей и связующих», была предложена в работе [396]. Сцепление между полимером и частицами золота, связанными с тимином как протектором, достигалось за счет образования водородных связей. Установлено, что процесс самоассоциации в агрегаты, их размер и морфология контролировались температурой. Из исходных наночастиц золота размером 2 нм при температуре 23 °С получались сферические агрегаты размером  $97 \pm 17$  нм, а при температуре  $-20$  °С — 0,5–1 мкм, в свою очередь состоявшие из более мелких агрегатов как отдельных субъединиц. При температуре 10 °С из сферических наночастиц образовывалась вытянутая цепочка длиной около 50 нм. Подобные процессы самоассоциации исследовали методами малоуглового

рассеяния рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Предполагалось, что образование несферических агрегатов при 10 °С является промежуточной стадией в процессе формирования более крупных ансамблей при -20 °С, так что эти агрегаты могут быть использованы в качестве предшественников наноразмерных ассоциатов других форм и размеров.

Самоассоциацию стержневидных частиц золота диаметром 12 нм и длиной 50–60 нм изучали методом электронной микроскопии высокого разрешения [397]. Подбирая концентрацию этих наночастиц, дисперсию их распределения, условия испарения растворителя, ионную силу и концентрацию ПАВ, путем электролиза можно получать одно-, двух- и трехмерные структуры. В качестве растворимого в воде электролита использовали смесь гексадецилтриметиламмонийбромиды и тетраоктиламмонийбромиды, причем последний обуславливал образование частиц цилиндрической формы, а соотношение двух ПАВ определяло отношение диаметра к длине получаемых наностержней золота. Электролиз проводили в течение 4,5 минуты. Наностержни золота формировались на частично погруженной в раствор медной сетке на линии контакта раствора и сетки. По мнению авторов статьи [397], в процессе дальнейшей самоассоциации стержней наиболее важны два фактора: конвективный перенос частиц из раствора к тонкой пленке, вызываемый испарением воды, и взаимодействие между частицами в пленке, приводящее к образованию различных структур. Одна из возможных причин, обуславливающая параллельное расположение частиц стержнеобразной формы, связана с капиллярными силами, действующими между параллельно расположенными стержнями, хотя для объяснения наблюдаемой анизотропии ансамбля, по мнению авторов работы [397], необходим более детальный теоретический анализ.

В процессе самоассоциации наночастиц возникает не только трансляционное, но и ориентационное упорядочение. Ориентационный порядок характерен для частиц с хорошо определенной формой [398]. Методом электронной микроскопии высокого разрешения исследованы структурные изменения наноразмерных стержней золота после воздействия фемто- и наносекундных лазерных импульсов [399]. Энергия импульсов была ниже необходимой для плавления стержней золота, но достаточной для начала процессов деформации, приводящих к изменению их формы: наблюдалось превращение наностержней в наносферы. Данные статистического анализа распределения по размерам и форме наностержней до и после воздействия лазером приведены в работе [400].

В связи с проблемой создания новых электронных наноприборов внимание исследователей привлекает задача синтеза нано-

частиц, защищенных монослоями протекторов. Разработаны методы получения подобных слоев на частицах золота с использованием растворов гексантиолов и гександитиолов в органических [401] и водных средах [402].

Стабильные пленки золота, состоящие из частиц размером около 4 нм, получены взаимодействием низкомолекулярных ( $M \leq 4000$ ) полимеров, таких, как полиэтиленмин или поли-L-лизин, с частицами золота, покрытыми карбоновыми кислотами [403]. Обнаружено, что морфология пленок зависит от природы кислоты, покрывающей частицы золота. Использование меркаптододекановой и меркаптоянтарной карбоновых кислот приводит к образованию более упорядоченных пленок.

Тонкие пористые пленки золота на стеклянных подложках получены при использовании коллоидных кристаллов в качестве темплат. Пленки изучены методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и применены в качестве модельного соединения в комбинационном рассеянии [404, 405].

На частицах золота исследованы микроструктура, смачиваемость и термическая стабильность самоорганизующихся монослоев частично фторированных алкантиолов типа  $F(CF_2)_{10}(CH_2)_nSH$  ( $n = 2, 6, 11, 17$  и  $33$ ) [406]. Введение фторуглеродных цепей в качестве концевых групп в алкантиолы увеличивает стабильность самоорганизующихся монослоев. Монослой нефторированных алкантиолов на золоте теряет свою упорядоченность при температуре около 100 °С. Фторированные соединения с числом метиленовых звеньев в цепи  $n = 11, 17$  и  $33$  образуют хорошо упорядоченные монослои, при меньшем числе звеньев степень порядка уменьшается. Смачиваемость монослоев также зависит от числа метиленовых звеньев. Термическая стабильность самоорганизованных монослоев возрастает с увеличением  $n$ , и для  $n = 33$  полученные монослойные пленки стабильны на воздухе при 150 °С в течение часа.

Изучено влияние природы субстрата на морфологию двух- и трехмерных сверх-решеток, образованных покрытыми додекантиолом нанокристаллами сульфида серебра размером 5,8 нм. В качестве субстратов использовались ориентированный пиролитический графит и дисульфид молибдена [407]. Процесс самоассоциации контролировали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и АСМ. Установлено, что самоорганизация в сверхрешетки зависит от природы субстрата и определяется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями частица-частица и частица-субстрат.

Самоорганизованные монослои 4'-гидрокси-4-меркаптобифенила, 4-(4-меркаптофенил) пиридина и их смесей с 4'-метил-

4-меркаптобифенилом получены на поверхности золота и использованы как темплаты для выращивания кристаллов глицина [408]. Морфология полученных кристаллов глицина зависит от свойств используемых поверхностей и определяется водородными связями между молекулами глицина в возникающем слое и функциональными группами на поверхности самоорганизующихся монослоев. При этом считается, что взаимодействие за счет водородных связей между группами  $\text{CO}_2^-$  и  $\text{NH}_3^+$  глицина и гидроксильной группой на поверхности монослоя, состоящего из молекул  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$ , сильнее, чем взаимодействие между группой  $\text{NH}_3^+$  глицина и атомом азота пиридина на поверхности монослоя из молекул  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$ .

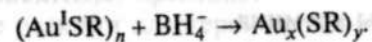
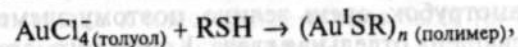
Для изучения самоассоциации монослоев различных веществ на наноразмерных частицах и пленках металлов, как правило, используют рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, эллипсометрию, сканирующую электронную микроскопию и дифракционные методы. Успешное применение электронной спектроскопии для исследования самоассоциации монослоев металлопорфиринов и металлофталоцианинов на ультратонких пленках золота осуществлено авторами работы [409]. Пленки золота на слое толщиной 1,3–10 нм получали с использованием высоковакуумного испарителя при низких температурах. Скорость осаждения изменяли в пределах 0,2–0,4 Å/с. Пленки отжигали при 250 °C в течение 2,5–4 часов. Полученные пленки изучали с применением сканирующего силового микроскопа, электронной спектроскопии и рентгенографии. Найдено, что на поверхности слюды образуются отдельные структурированные островки, размер и оптические свойства которых контролируются условиями испарения и последующего отжига. На электронных спектрах таких пленок наблюдается пик поверхностного плазмона золота, длина волны которого сдвигается от 606 до 530 нм при уменьшении толщины пленки от 10 до 1,3 нм. Данные по кинетике оптического поглощения использованы для полуколичественной оценки характера связывания, химических и структурных свойств монослоев. Показано, что поглощение в области полосы поверхностного плазмона золота, вызываемое ассоциацией молекул, может быть использовано для дозиметрии молекул, не содержащих нехромофорных групп.

В качестве темплат для самоорганизации используются не только соли АОТ, но и его производные с другими металлами. Для правильной интерпретации влияния темплат на процессы самоассоциации частиц металлов необходимо знать фазовые диаграммы таких систем [410]. На примере использования в качестве темплат системы  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ -изооктан-вода показано, что

нанокристаллическая форма частиц может сильно изменяться под влиянием небольших концентраций различных солей [411].

В настоящее время при получении наночастиц металлов и их стабилизации большой интерес представляет разработка методов, обеспечивающих синтез частиц определенного, контролируемого размера. В этом направлении, по-видимому, наибольшее число работ посвящено использованию тиолатов и получению наночастиц золота. Использование монослоев алкантиолов обеспечивает синтез частиц золота, стабильных как в растворе, так и в сухом виде. В свою очередь, это расширяет возможности химических превращений путем введения новых функциональных групп.

Образование наночастиц золота и возникновение защитного слоя при применении алкантиолов происходит в две стадии [412]:



Данные реакции сочетают процессы нуклеации и пассивации. При этом увеличение мольного отношения  $\text{RSH-Au}$  и более быстрое присоединение восстановителя приводят в среднем к формированию частиц с металлическими ядрами меньших размеров. Кратковременная остановка реакции вызывает образование более толстых покрытий при очень малых (< 2 нм) размерах ядра.

Исследована динамика роста ядра золота в присутствии многослойных защитных покрытий [412]. Применение просвечивающей электронной микроскопии позволило изучить процесс медленного изменения размера ядра частицы золота, следующего за активной начальной стадией реакции. Например, установлено, что при использовании в качестве стабилизирующего покрытия гексантиола размер ядра частицы из атомов золота увеличивается до 3 нм в течение первых 60 часов реакции, после чего стабилизируется. Понимание механизма роста и отжига наночастиц позволит усовершенствовать методы получения более мелких и более монодисперсных частиц.

Формирование из атомов металлов наночастиц и процессы последующей их самоорганизации в функциональную систему имеют определяющее значение в получении химических нанореакторов. В реальных условиях организация наносистем контролируется конкуренцией процессов агрегации и фрагментации, которые в жидкой фазе дополнительно осложнены наличием стабилизирующих лигандов. Изучение кинетики и термодинамики формирования и последующей самоорганизации наночастиц — одна из актуальных проблем нанохимии.

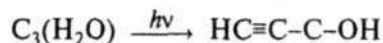


## ГРУППА УГЛЕРОДА

Значение углерода в нанохимии, связанное с открытием фуллеренов и нанотрубок, очень велико, поэтому элементам группы углерода посвящена отдельная глава. Кроме того, здесь будут рассмотрены частицы кремния.

## 6.1. МАЛЕНЬКИЕ ЧАСТИЦЫ УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ

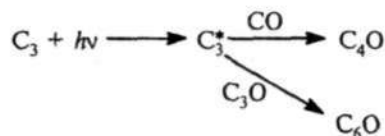
Методом матричной изоляции при 10 К получен аддукт взаимодействия частицы из трех атомов углерода с водой [413], с которым под воздействием света идет реакция



и образуется гидроксиэтинилкарбен.

В матрицах пары углерода при взаимодействии с оксидом углерода дают  $C_4O$  и  $C_6O$ , молекулы которых находятся в триплетном состоянии [414]. Они были исследованы методом ЭПР и идентифицированы с использованием меченых углерода  $^{13}C$  и кислорода  $^{17}O$ . Считается, что молекулы имеют линейную структуру.

Обнаружено, что молекулы  $C_4O$  и  $C_6O$  образуются только под влиянием света, т.е. с  $CO$  или  $C_3O$  реагируют лишь молекулы  $C_3$  в возбужденном состоянии:



Отмечено, что для частиц углерода, содержащих 9 или 10 атомов, имеет место переход от линейной к циклической структуре [415].

Наряду с кластерами углерода получены и кластеры кремния. Кластеры  $Si_n^+$  хемосорбировали аммиак со скоростью, раз-

личающейся на три порядка. Частицы кремния, где  $n = 21, 25, 33, 39$  и  $45$ , малоактивны, в то время как кластер  $Si_{43}$  оказался наиболее активным [416]. Предполагается, что для некоторых кластеров может образовываться несколько структурных изомеров. Низкая активность частиц  $Si_{39}, Si_{45}$  связана с тем, что они имеют стабильные кристаллические образования. Проведено исследование хемосорбции аммиака и на кластерных ионах кремния  $Si^+$  ( $n < 70$ ) [417]. При комнатной температуре все кластеры реагируют практически со скоростью, близкой к скорости столкновений. При 400 К устанавливается равновесие и энергия связывания аммиака около 1 эВ, что, по-видимому, указывает на молекулярную адсорбцию. При высоких температурах происходит диссоциативная хемосорбция. Интересно, что при 700 К вероятность прилипания аммиака к кластерным ионам была на 2–4 порядка меньше, чем к компактному кремнию.

В газовой фазе реакции кластеров кремния  $Si_n^+$  ( $n = 10-65$ ) с водой приводят к образованию серии аддуктов  $Si_n(D_2O)_m^+$  [418]. Сильные изменения в реакционной способности наблюдались для кластеров кремния, содержащих меньше 40 атомов. Кластеры  $Si_n^+$  с  $n = 11, 13, 14, 19$  и  $23$  были малореакционными. Большие кластеры также были менее активны, чем компактный кремний. Эти данные предполагают возможность двухстадийного процесса. За быстрым первичным образованием аддукта следует медленная перегруппировка в более сильно связанную частицу.

Аналогичные результаты найдены и для реакции кислорода с кластерами кремния  $Si_n^+$ , т.е. и в этой реакции кластеры менее активны, чем компактный кремний [419]. Небольшие кластеры при взаимодействии с кислородом дают  $Si_{n-2}^+$  и две дополнительные молекулы оксида кремния. Большие кластеры образуют аддукты типа  $Si_nO_2^+$ . Граница между двумя направлениями реакции находится в области кластеров, содержащих от 29 до 36 атомов кремния. Вероятно, опять имеет место двухстадийный процесс, при этом молекулярная хемосорбция сопровождается медленной диссоциативной хемосорбцией.

Низкая активность кластеров по сравнению с компактным кремнием, вероятно, связана с наличием более активных мест в компактном кремнии по сравнению с его кластерами. Это значит, что кластеры еще обладают плотноупакованными структурами с несколькими обособленными связями и такие структуры имеют больше сходства с закрытыми ядрами, чем поверхность компактного кремния. Эти особенности позволяют предполагать, что кластеры кремния сходны с фуллеренами. Вероятно, только углерод и кремний в отличие от большинства элементов ведут себя необычно, когда кластеры менее активны, чем поверхности компактных элементов.

## 6.2. ФУЛЛЕРЕНЫ

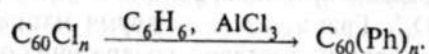
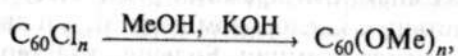
В настоящее время много внимания уделяется фуллеренам, открытым в середине 80-х гг. XX в. Фуллеренам посвящено большое количество книг и обзоров, ссылки на которые можно найти в работе [420].

Классическим считается фуллерен, содержащий 60 атомов углерода. Он представляет собой сферическую структуру, на поверхности которой шестичленные кольца связаны между собой пятичленными циклами. Не вдаваясь в детальное рассмотрение физико-химических свойств фуллеренов, приведем лишь отдельные примеры из химии этих соединений.

При комнатных температурах фуллерены  $C_{40}$ – $C_{80}$  не реагируют с такими активными молекулами, как оксид азота, кислород, оксид серы. Тем не менее ряд новых химических реакций с фуллеренами был обнаружен.

Получен и охарактеризован простейший фуллерен с водородом  $C_{60}H_2$  [421]. Синтезированы галогенпроизводные фуллеренов. Прямым присоединением фтора получена серия  $C_{60}F_x$  и  $C_{70}F_y$ , где  $x \leq 48$ , а  $y \leq 56$  [422]. Фторирование фуллеренов проанализировано в обзоре [423]. Проведено хлорирование и бромирование фуллеренов [424]. Хлорирование проводят в нагретых до 250 °C трубках. Как правило, присоединяется 24 атома хлора. При 400 °C полихлорфуллерены дехлорируются в исходный фуллерен.

Хлор фуллерена можно заместить. Например, проведены реакции



Химия фуллеренов обширна и многообразна, поэтому упомянем еще только о двух аспектах. Осуществлено внедрение  $C_{60}$  в полимер как ковалентно-связанное соединение [425]. Это реакция с ксиленовым бирадикалом. Полимер нерастворим, имеет сетчатую структуру с отношением ксилена к  $C_{60}$  как 3,4 : 1.

Проведено внедрение частиц металлов в фуллерены. Для подобных частиц предложена соответствующая символика [426]. Для атомов металла внутри фуллерена —  $M@C_n$ , а для атомов металла снаружи —  $MC_{60}$ . В настоящее время в фуллерены включено большое число атомов различных металлов. Первое получение таких частиц было основано на лазерном испарении смесей солей лантана и графита [427]. В высокотемпературной плазме ионы лантана восстанавливались до атома и включались в клетку фуллерена во время ее формирования.

Изучена частица  $Sc_3@C_{82}$ , и методом ЭПР показано, что  $Sc_3$  представляет равнобедренный треугольник, который аналогичен найденному в инертных матрицах [428].

Получен и ряд аддуктов фуллерена с металлами типа  $M_xC_{60}$  [429]. Интерес к этим соединениям связан с тем, что одно из первых соединений  $K_xC_{60}$  обладало сверхпроводимостью. Для соединения  $K_3C_{60}$  сверхпроводимость наблюдали при температуре  $T_c = 19,3$  К [430], а для пленки  $Cs_xRb_yC_{60}$  — при  $T_c = 33$  К [431]. Сделан вывод, что сверхпроводимость подобных соединений определяется плотностью состояния уровня Ферми. Другая интерпретация явления основана на опытах с  $Ca_xC_{60}$ ,  $Sr_xC_{60}$ ,  $K_6C_{60}$ ,  $Ca_3C_{60}$  и связана с передачей электрона от металла к фуллерену [432, 433].

На основе фуллеренов созданы не только соединения, обладающие сверхпроводимостью, но и вещества, по объемному модулю упругости и твердости превосходящие алмазы [434]. Сверхтвердые материалы синтезировали из фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  при давлении до 13 ГПа и температуре до 1600 °C.

## 6.3. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Открытие фуллеренов явилось существенным вкладом в развитие нанохимии неметаллов. В настоящее время, после открытия нанотрубок, считается, что с ними будет связан переход к реальным нанотехнологиям [435, 436]. Методы получения углеродистых нанотрубок, их строение и физико-химические свойства подробно рассмотрены в работах [437–440].

Однослойные и многослойные коаксиальные нанотрубки образуются в результате свертывания полос плоских атомных сеток графита в бесшовные цилиндры. Внутренний диаметр углеродистых нанотрубок может изменяться от 0,4 до нескольких нанометров, а в объем внутренней полости могут входить другие вещества. Однослойные трубки содержат меньше дефектов, а после высокотемпературного отжига в инертной атмосфере можно получить и бездефектные трубки. Тип строения трубки влияет на ее химические, электронные и механические свойства. Индивидуальные трубки агрегируют с образованием различных типов сростков, в которых имеется щель.

Не останавливаясь на деталях получения углеродистых нанотрубок, отметим только динамику их синтеза. Вначале основным методом было испарение графита в горячей электрической дуге в потоке инертного газа. Он продолжает активно использоваться и в настоящее время. Подобным методом в присутствии  $SeO_2$  и наноразмерного никеля получены однослойные углеродистые

нанотрубки диаметром 0,79 нм [441]. Дугу заменило испарение графитовой мишени в нагретой печи сканирующим лучом лазера. В настоящее время все более распространенным становится каталитический пиролиз метана, ацетилена и оксида углерода [440]. Нанотрубки диаметром 20–60 нм получены при горении метана на проволоке Ni-Cr [442]. Многослойные нанотрубки длиной 30–130 мкм с внутренним диаметром 10–200 нм синтезированы с высоким выходом методом пиролиза аэрозоля, приготовленного из раствора бензола с ферроценом при температуре 800–950 °С [443]. Предлагаемый метод основан на использовании растворов углеводородов и катализаторов. Получение нанотрубок — трудно контролируемый процесс, обычно он сопровождается образованием других форм углерода, от которых необходимо освободиться путем очистки.

Термин «химия нанотрубок», по-видимому, впервые был использован в работе [444]. В настоящее время под этим термином понимаются синтез, очистка и различные формы химического модифицирования внутренней и внешней поверхностей трубок. К химии нанотрубок можно также отнести внедрение других частиц в межтрубное пространство сростков, использование нанотрубок как матриц для получения различных материалов, включая адсорбенты, сенсоры и катализаторы.

Особенности строения углеродистых нанотрубок приводят к тому, что их химия отличается от химии и фуллеренов и графита. Фуллерены имеют небольшой объем внутренней полости, в котором может поместиться лишь несколько атомов других элементов, углеродистые нанотрубки — большой объем. Фуллерен может образовывать молекулярные кристаллы, графит — это слоистый полимерный кристалл. Нанотрубки представляют промежуточное состояние. Однослойные трубки ближе к молекулам, многослойные — к углеродным волокнам. Отдельную трубку принято рассматривать как одномерный, а сросток трубок как двумерный кристалл [445].

Химия углеродистых нанотрубок подробно и полно рассмотрена в обзорах [440, 446, 447].

### 6.3.1. Заполнение внутренних полостей

Возможны два варианта заполнения углеродистых нанотрубок: в процессе синтеза и после получения трубок.

Для заполнения в процессе синтеза важное значение имеют добавки веществ, предотвращающих закрытие канала трубки. К таким веществам, например, относится бор [448]. Внутренние полости трубок удалось заполнить фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [449],

подобные материалы представляют интерес как композиты. Интересно, что в продуктах лазерно-термического синтеза после их отжига в вакууме при 1100 °С обнаружены структуры типа «наностручка» [450]. В таких структурах диаметр трубки (1,4 нм) вдвое превышает диаметр молекулы  $C_{60}$  (0,7 нм) и молекулы фуллерена могут перемещаться и формировать пары.

Концы нанотрубок обычно закрыты 5- или 6-углеродными циклами, причем 5-членные циклы менее устойчивы к окислению. Для заполнения полученных трубок необходимо раскрытие их концов, например, при помощи селективного окисления, которое может быть проведено такими газообразными реагентами, как кислород, воздух, диоксид углерода, или водными растворами. Возможна обработка и кислотами, при этом наиболее часто используется азотная кислота. Механизм окисления окончательно не выяснен [451].

Заполнение внутренних полостей можно осуществлять в жидких средах, в частности, расплавленными оксидами различных металлов. При этом, если диаметр трубок менее 3 нм, образуется стекловидная, а не кристаллическая фаза [452]. Интересные результаты получены при включении в нанотрубки расплава соли кристаллов йодистого калия [453, 454]. В трубке диаметром 1,6 нм кристалл KI в сечении содержал всего 9 атомов и был сжат вдоль оси (001) на 0,695–0,705 нм по сравнению с компактным веществом. Координационные числа атомов сжатого кристалла составляли на гранях 5, а на ребрах 4. Так как доля таких атомов велика, то можно ожидать, что различия в геометрии будут сказываться на электронных свойствах веществ. По мнению авторов работ [453, 454], например, типичные металлы могут превратиться в диэлектрики.

Вещества, вводимые в полости каналов углеродных нанотрубок, могут участвовать в различных химических реакциях. При термическом разложении оксидов и их восстановлении были получены трубки, содержащие металлы, и осуществлено внутритрубное превращение оксида калия в его сульфид [455].

Заполнять внутренние полости трубок можно путем химического осаждения из газовой фазы, используя, например, летучие соединения металлов. Заполнение, не требующее предварительного раскрытия трубок, осуществлено при каталитическом пиролизе углеводородов в пористом  $AlPO_4$  [456].

### 6.3.2. Прививка функциональных групп. Трубки как матрицы

Большой и важный раздел нанохимии углеродистых трубок составляет получение различных функциональных групп на их боковых поверхностях. Подобный процесс можно осуществить

при длительной обработке трубок кислотами, при этом поведение однослойных нанотрубок зависит от способа их получения [457]. С поверхности трубки функциональные группы можно удалить нагреванием, начиная с температуры выше 623 К [458].

Присоединение функциональных групп к боковым поверхностям углеродистых трубок используют для придания различных функций зондам атомно-силовых микроскопов. При этом наилучшие результаты получаются при использовании газов [459]. Схема процесса представлена на рис. 47. Используется разряд в среде  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  и смесей  $H_2$  и  $N_2$ . При модификации в атмосфере азота его атомы входят в состав гетероциклов кончика трубки. Модифицированные подобным образом зонды можно применять для изучения поверхности слоев с гидроксильными группами.

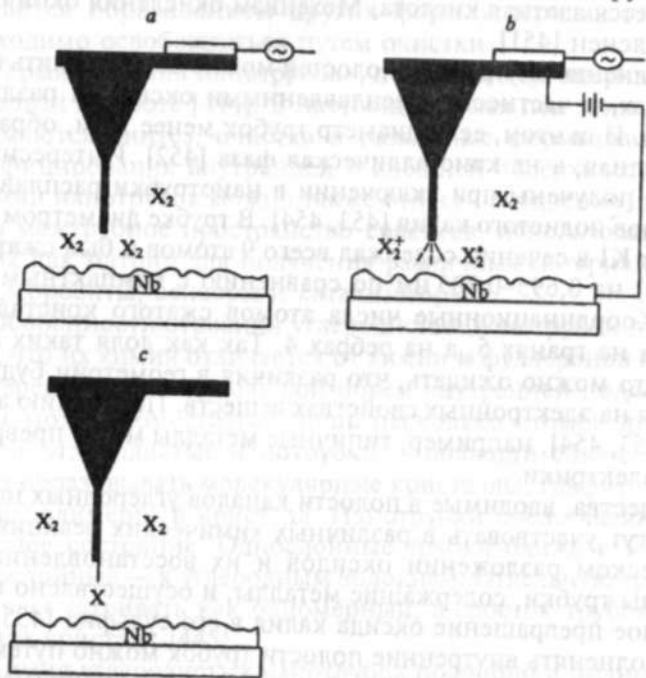
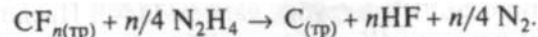


Рис. 47. Схема функционализации кантилевера атомно-силового микроскопа: a — сканирование поверхности с напыленным ниобием колеблющимся зондом из нанотрубок в атмосфере газа  $X_2$ ; b — создание разряда между нанотрубкой и поверхностью; c — зонд с нанотрубкой, содержащей X [459]

Для модификации боковых поверхностей трубки активно используют фторирование. Обнаружено, что фторирование углеродных трубок при температуре  $T \leq 325$  °С обратимо. При взаимодействии фторированных трубок с безводным гидразином атомы фтора удаляются и первоначальная структура трубки восста-

навливается. Если фторирование проводят при температуре 400 °С, то структура не восстанавливается. Частичное восстановление связано с реакцией



При длительном, до семи суток, фторировании парами  $BgF_3$  многослойных трубок и наночастиц, полученных с использованием дуги, образуются частицы  $C_2F$  трубчатой или квазисферической формы [460]. С увеличением глубины фторирования диаметр трубок и межслоевые расстояния растут, и при достижении некоторой критической глубины внешние слои разворачиваются и образуются многослойные плоские частицы.

Применение углеродных нанотрубок в качестве матриц позволило получить частицы меди с узким распределением по размерам [461]. Исходные трубки с различным диаметром от 5–10 до 25–35 нм синтезировали каталитическим пиролизом метана. Изменяя концентрацию соли меди в водном растворе и отношение медь–трубка, получали после восстановления водородом либо наночастицы, либо нанопроволоки меди. Наименьший размер частиц меди (5–10 нм) достигался при низких концентрациях соли меди в растворе. Увеличение концентрации соли способствовало образованию нанопроволок меди диаметром от 100 нм до 5 мкм и длиной до сотен микрон.

### 6.3.3. Внедрение атомов и молекул в многослойные трубки

Интеркалирование однослойных и многослойных трубок различно. В многослойных трубках интеркалируемые частицы располагаются между отдельными слоями, в однослойных — проникают в межтрубное пространство сростков.

Интеркалирование нанотрубок отличается от аналогичного процесса в фуллеренах. Фуллерены, например  $C_{60}$ , образуют комплексы с переносом заряда только с донорами электронов [420]. По данным спектроскопии комбинационного рассеивания и измерений проводимости, сростки однослойных трубок проявляют двойственность: они могут взаимодействовать и с донорами и с акцепторами [462, 463]. Кристаллические сростки однослойных трубок обнаруживают металлические свойства. В таких трубках наблюдается положительный температурный коэффициент. Внедрение брома или калия уменьшает сопротивление трубок при температуре 300 К в 30 раз и увеличивает область положительного температурного коэффициента. Этот факт указывает на то, что трубки, легированные бромом или калием, можно отнести к синтетическим металлам [463].

## РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОХИМИИ

Интересная реакция обнаружена при интеркалировании акцепторов электронов. Была предпринята попытка превратить трубки в алмаз путем получения дополнительного количества углерода с интеркалированным в трубку калием [464]. Предполагалось, что вследствие реакции  $4K + CCl_4 \rightarrow 4KCl + C$  в межтрубном пространстве многослойных трубок произойдет связывание прилегающих друг к другу атомных плоскостей углерода и замена  $sp^2$ -связей на  $sp^3$ -связи. Реакцию проводили в автоклаве при 200 °С. Наблюдали разупорядочение, аморфизацию и выделение кристаллов хлористого калия между графитовыми слоями. Было отмечено, что подобные кристаллы не образуются, если нанотрубки имеют внешний диаметр менее 10 нм.

Адсорбция газов нанотрубками может осуществляться на внешних и на внутренних поверхностях и в межтрубном пространстве. Так, экспериментальное изучение адсорбции азота при 77 К на многослойных трубках с мезопорами шириной  $4,0 \pm 0,8$  нм показало, что адсорбция имеет место на внутренней и внешней поверхностях трубки [465]. При этом на внешней поверхности адсорбируется в 5 раз больше частиц, чем на внутренней, и изотермы этих процессов имеют различный вид. Адсорбция в мезопорах согласуется с классической теорией капиллярной конденсации, и вычисленный диаметр пор равен 4,5 нм. Некоторая специфика процесса связана с тем, что трубки открыты только с одного конца.

Сростки однослойных нанотрубок хорошо адсорбируют азот. Исходные неочищенные трубки имели внутреннюю удельную поверхность  $233 \text{ м}^2/\text{г}$ , а внешнюю —  $143 \text{ м}^2/\text{г}$  [466]. При этом обработка нанотрубок соляной и азотной кислотами увеличивала суммарную удельную поверхность и повышала адсорбционную емкость по бензолу и метанолу.

Применения углеродистых нанотрубок рассмотрены в разделе 8.5. На примере их использования в нанотехнологии хорошо видно, что в современных научных исследованиях стираются сроки и грани между фундаментальными и прикладными работами.

Рассмотрение экспериментальных данных и реакций атомов, кластеров и наночастиц различных элементов периодической системы позволяет сформулировать определение: размерные эффекты в химии — это явление, выражающееся в качественном изменении физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества, происходящее в интервале менее 100 атомно-молекулярных диаметров. Развитие исследований по нанохимии даст возможность уточнить предложенное выше определение.

В настоящее время очевидно, что проявление размерных эффектов представляет одно из основных отличий нанохимии от химических превращений при обычных условиях проведения реакции.

Принято различать два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, и внешний. Внутренний связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и получаемых в результате их самоорганизации ансамблей.

Внешний эффект является размерно зависимым ответом на внешнее поле или действие сил, независимых от внутреннего эффекта.

Эксперименты с внутренним размерным эффектом направлены на решение проблем электронных и структурных свойств кластеров. К таковым относятся: химическая активность, потенциал ионизации, энергия связи между атомами в частице и между частицами, кристаллорграфическая структура. Температуру плавления и оптические свойства также можно рассматривать как функцию размера частицы и ее геометрии. Зависимость пространственного расположения электронных уровней носит название квантового размерного эффекта.

## 7.1. МОДЕЛИ РЕАКЦИЙ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ В МАТРИЦАХ

Первое описание кластеров металлов в аргонных матрицах стехиометрии  $M_x$  в зависимости от их размера было сделано на основе метода Монте-Карло. При сопоставлении с экспериментом было установлено, что в матрице агрегаты частиц металла образуются в избытке, в 10 и 1000 раз превышающем предсказанный на основе статистических оценок [467].

В системе последовательно-параллельных реакций взаимодействия атомов, димеров, тримеров и более сложных частиц металла с лигандами в низкотемпературных соконденсатах происходят сложные процессы. Атом металла и молекула лиганда, сталкиваясь с холодной поверхностью, могут некоторое время обладать подвижностью в верхнем слое соконденсата. В подвижном слое может существовать градиент температуры и концентрации. Предполагается, что подобные системы моделируются большим числом слоев от 1 до  $n$ , где первый слой — поверхность соконденсата. Замораживаясь, он становится вторым слоем, в котором атомы металла и лиганда теряют подвижность.

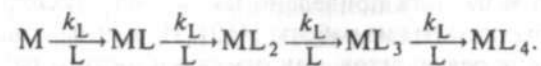
В первом приближении кинетику подобных диффузионно контролируемых процессов можно описать двумя константами:  $k_M$  и  $k_L$  [467]. Рассматривали две модели: закалки и стационарного состояния. Для схемы металл (M) — лиганд (L), приведенной на с. 36, записывали систему дифференциальных уравнений, которая решалась численно. В модели закалки предполагается, что все реакции проходят за время  $\tau_q$  и затем сразу замораживаются. Это означает, что константы скорости отдельных стадий заменяются одной неизменной средней константой скорости.

В модели стационарного состояния предполагается, что образец непрерывно осаждается и замораживается в течение длительного времени и возможно установление стационарного состояния в подвижной зоне, когда  $dL/dt = dM/dt = 0$ . В этом случае система дифференциальных уравнений модифицируется добавлением членов, учитывающих скорости конденсации и замораживания металла и лиганда.

Предположения, лежащие в основе модели, приводят к тому, что при обработке экспериментальных данных и определении соотношения между отдельными частицами не удастся отдельно определить  $k_M$  и  $\tau_q$  или  $k_L$  и  $\tau_q$ . В модели закалки они являются произведением, а в модели стационарного состояния не разделяются частное  $k_M$  или  $k_L$  и скорость замораживания.

Сопоставление модели с экспериментальными результатами проведено для низких и высоких концентраций металла на примере взаимодействия никеля с молекулами азота и диоксида уг-

лерода. Наиболее подробно рассмотрена последовательность реакций, идущих в избытке лиганда по схеме



Решение системы дифференциальных уравнений позволило найти отношение  $[ML] : [ML_2] : [ML_3] : [ML_4]$  и сравнить его с экспериментом. Для систем Ni-CO-Ar и Ni-N<sub>2</sub>-Ar результаты на основе модели закалки приведены в табл. 20.

Таблица 20

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по модели закалки

Результат	Ni-CO-Ar				Ni-N <sub>2</sub> -Ar			
	ML	ML <sub>2</sub>	ML <sub>3</sub>	ML <sub>4</sub>	ML	ML <sub>2</sub>	ML <sub>3</sub>	ML <sub>4</sub>
Эксперимент	1	0,55	0,17	0,05	1	0,816	0,577	0,167
Расчет	1	0,53	0,18	0,06	1	0,8	0,43	0,24

Экспериментальные данные получены из анализа ИК-спектров при соотношении CO: Ag = 1 : 50 и содержании металла менее 1%. При расчете использовано:  $k_L \cdot \tau_q = 50$  и  $[L] = 2 \cdot 10^{-2}$ . Данные по системе Ni-N<sub>2</sub>-Ar взяты из работы [468].

Из табл. 20 видно, что в случае системы Ni-CO-Ar получено хорошее согласие эксперимента и расчета, а для системы Ni-N<sub>2</sub>-Ar его можно рассматривать как удовлетворительное.

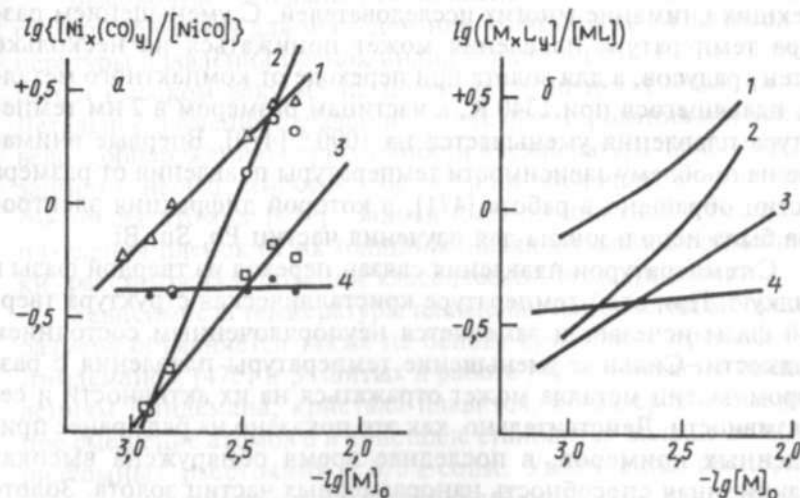


Рис. 48. Распределение продуктов в системе Ni-CO-Ar при высоком содержании металла: а — экспериментальные данные, б — расчетные данные; 1 — Ni<sub>2</sub>CO, 2 — Ni<sub>3</sub>CO, 3 — Ni(CO)<sub>2</sub>, 4 — Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> [467, 469]

Модель закалки использовалась и для анализа системы Ni-CO-Ag при высоких концентрациях металла. Сопоставление эксперимента и расчета приведено на рис. 48. Экспериментальные данные были взяты из работы [469]. Из данных рисунка видно, что согласие результатов, как отмечают авторы работы [467], является вполне приемлемым. Обработка экспериментальных данных по модели стационарных состояний привела к менее удовлетворительному согласию с экспериментом.

Создание более совершенных моделей для анализа химических реакций с участием частиц металлов разных размеров при низких температурах, в том числе в аргоновых матрицах, осложняется теоретическими и экспериментальными трудностями. Они связаны с влиянием способов получения образцов и различными состояниями твердых тел. При использовании метода матричной изоляции и препаративной химии исследователи стремятся исключить осложняющие химические превращения, которые могут быть связаны с реакциями частиц разных размеров. Из анализа примеров, приведенных в других главах, видно, что в настоящее время основные исследования размерных эффектов в химии переместились в газовую фазу.

## 7.2. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

Изменение температуры плавления металлов в зависимости от размера частиц, по-видимому, один из первых эффектов, привлечших внимание многих исследователей. С уменьшением размера температура плавления может понижаться на несколько сотен градусов, а для золота при переходе от компактного металла, плавящегося при 1340 К, к частицам размером в 2 нм температура плавления уменьшается на 1000 ° [470]. Впервые внимание на проблему зависимости температуры плавления от размера частиц обращено в работе [471], в которой дифракция электронов была использована для изучения частиц Pb, Sn, Bi.

С температурой плавления связан переход из твердой фазы в жидкую. При этой температуре кристаллическая структура твердой фазы исчезает и заменяется неупорядоченным состоянием жидкости. Сильное уменьшение температуры плавления с размером частиц металла может отражаться на их активности и селективности. Действительно, как это показано на ряде ранее приведенных примеров, в последнее время обнаружена высокая реакционная способность наноразмерных частиц золота. Золото ранее не использовалось в катализе, однако на его наночастицах осуществлен ряд химических превращений. Наночастицы золота активны в низкотемпературном горении, окислении углеводоро-

дов, гидрировании ненасыщенных соединений, восстановлении оксидов азота [472].

Зависимость температуры плавления от размера частиц металла рассматривается на основе двух моделей: одна из них использует представления термодинамики, а другая — колебания атомов.

С позиций термодинамики переход из твердого состояния в жидкое с увеличением температуры начинается с появления на поверхности наночастицы бесконечно малого жидкого слоя, когда ее ядро еще остается твердым. Подобное плавление обусловлено поверхностным натяжением, отражающим взаимодействия жидкое-твердое и изменяющим энергию системы. Детальное описание зависимости температуры плавления золота от размера до 2 нм приведено в работе [470]. При этом были использованы две феноменологические модели. Одна из них рассматривает равновесие в системе, образованной твердой частицей и жидкой частицей той же массы и их насыщенным паром. Вторая модель предполагает предварительное существование жидкого слоя вокруг твердой частицы и равновесие такой системы в присутствии паровой фазы. Обе модели согласуются с экспериментальными данными. Термодинамическое описание связи температуры плавления с размером частицы приведено в работах [473, 474]. Детально термодинамические подходы к связи температуры плавления с размером частиц проанализированы в обзоре [113].

Высококочувствительный тонкопленочный сканирующий калориметр применен для исследования зависимости от размера температуры плавления пленок индия толщиной 0,1–10 нм, осажденных в высоком вакууме на поверхность нитрида кремния [475]. Детальное изучение начальной стадии формирования пленок привело к обнаружению периодичности в температуре плавления, связанной с необходимостью образования оболочки из «магического» числа атомов [475]. Зависимость понижения температуры плавления пленок от их толщины, наблюдаемая калориметрически, рассмотрена с позиций классической термодинамики.

Зависимость температуры плавления наночастиц металлов от размера объясняется также на основе критериев, предложенных Линдеманом [476] и развитых в работе [477]. Согласно представлениям Линдемана, кристалл плавится, когда среднеквадратичное смещение атомов  $\delta$  в кристалле становится больше доли внутриаомных расстояний  $a$ :  $\delta/a \geq \text{const}$ . Увеличение температуры ведет к возрастанию амплитуды колебаний. При некоторой температуре они становятся достаточно большими, разрушают кристаллическую решетку и твердое тело начинает плавиться. Атомы поверхности связаны слабее, и в реальных условиях это может

приводить к большим амплитудам колебаний при той же температуре, чем у атомов, находящихся в объеме частицы. Этот эффект можно описать как среднеквадратичное смещение атомов на поверхности частицы  $\delta_s$  и внутри частицы  $\delta_v$ :  $\alpha = \delta_s/\delta_v$ . Значение параметра  $\alpha$  обычно изменяется в пределах от 2 до 4. Доля поверхностных атомов в сферических наночастицах размером 3 нм достигает приблизительно 50%, и их колебания сильно влияют на критерий Линдемана. Это обстоятельство и было использовано для описания зависимости температуры плавления наночастиц от их размера без применения представлений термодинамики.

Модель, рассматривающая понижение температуры наночастиц с уменьшением их размера, развита в работе [477]. Для описания свойств наночастиц предложено уравнение:

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \exp\left[-(\alpha - 1)\left(\frac{r}{3h} - 1\right)^{-1}\right], \quad (1)$$

где  $T_m(r)$  и  $T_m(\infty)$  — температуры плавления нанокристалла и компактного металла соответственно, К;  $h$  — высота монослоя атомов в кристаллической структуре.

Уравнение (1) можно использовать для предсказания понижения температуры плавления нанокристаллов, если известен параметр  $\alpha$ , который обычно определяется из соответствующих экспериментальных данных. На рис. 49 приведены результаты, полученные в работе [477] для зависимости температуры плавления

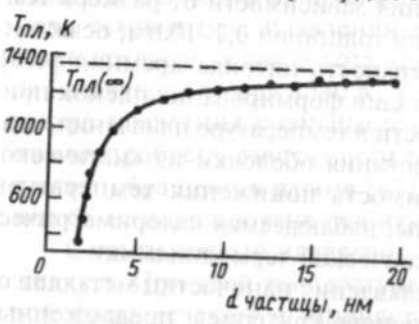


Рис. 49. Зависимость температуры плавления золота от размера частиц. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия рассчитана по уравнению (1) при  $\alpha = 1,6$ ,  $h = 0,204$  нм [470, 477]

золота от размера частиц, из которых видно, что уравнение (1) хорошо описывает экспериментальные данные, взятые из работы [470].

Некоторые нанокристаллические частицы являются материалами, в которых один металл включен в другой. В подобных случаях точка плавления частицы может как понижаться, так и повышаться по сравнению с компактным материалом при изменении размера частицы. На рис. 50 приведены данные по индию, взятые из работы [477]. Из рисунка видно, что, когда нанокристаллы индия включены в железо, температура плавления наночастиц понижается, но при их включении в алюми-

ний — увеличивается. На рис. 50 обе особенности приведены как функции размера. Важно отметить, что уравнение (1) можно применять для описания процессов, связанных с увеличением температуры плавления при уменьшении размера частицы, если значение параметра  $\alpha < 1$ . В соответствии с равенством  $\alpha = \delta_s/\delta_v$ , это имеет место, когда амплитуды колебаний атомов на поверхности меньше, чем в объеме. Такое положение может возникнуть в случае сильного взаимодействия атомов, расположенных на поверхности, с материалом основной матрицы. Из рис. 50 видно, что и в этом случае обнаруживается удовлетворительное согласие с экспериментом.

Таким образом, установлено, что для свободных наночастиц металлов всегда имеет место понижение температуры плавления с уменьшением размера наночастицы. Для систем, состоящих из металлических матриц с включенными наночастицами другого металла, возможно как понижение, так и повышение температуры плавления с уменьшением размера частицы. Опыты по влиянию размера частиц металлов на их температуры плавления проводились в высоком вакууме без стабилизирующих агентов. Для нанохимии важное значение имеет решение вопроса о влиянии на температуру плавления размера частицы металла, стабилизированной различными лигандами.

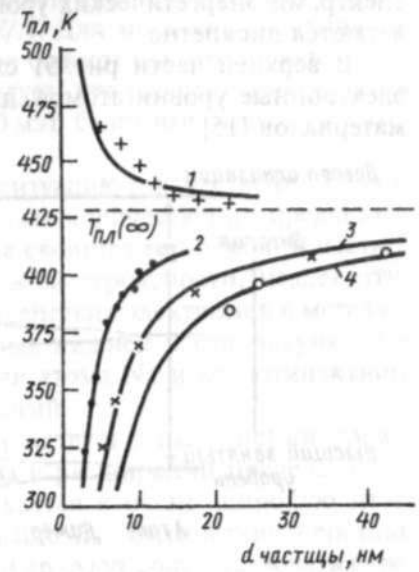


Рис. 50. Зависимость температуры плавления индия от размера частиц. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии рассчитаны по уравнению (1). 1 — индий в матрице алюминия,  $\alpha = 0,57$ ; 2-4 — индий в матрице железа,  $\alpha = 2,0$ ; 3,03; 4,04 соответственно [477]

### 7.3. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ

Влияние размера наночастиц металлов и полупроводников на их энергетические свойства проанализировано в обзоре [135].

Для металлов важно появление металлических свойств в зависимости от размера частицы. Так, для кластеров ртути постепенный переход металл-изолятор имеет место при  $N = 20$  и  $N = 10^2$  атомов. Примером внешнего размерного эффекта является



коллективное электронное или решеточное возбуждение, известное как Ми-резонанс.

Квантово-размерные эффекты обусловлены необычными спектрами энергетических уровней электронов, которые располагаются дискретно.

В верхней части рис. 51 схематически представлены одноэлектронные уровни атомов, димеров, кластеров и компактных материалов [15].

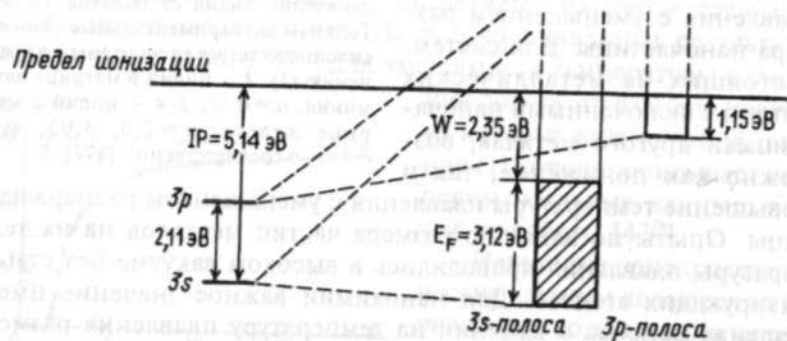
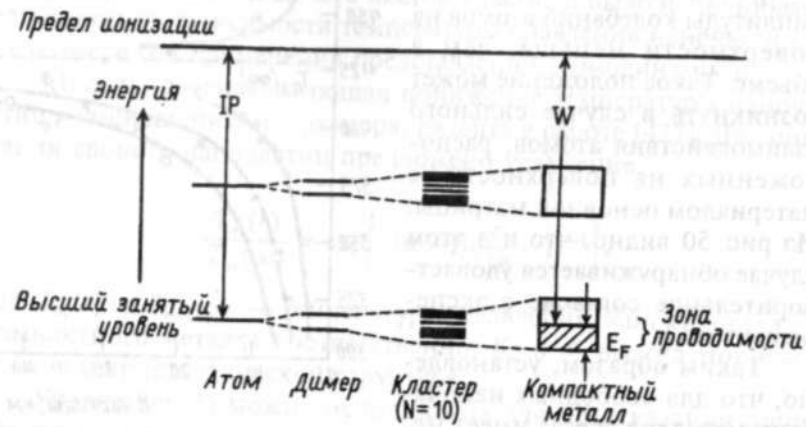


Рис. 51. Диаграмма энергетических уровней атомов, димеров, кластеров и компактных материалов (вверху) и схема уровней атомов натрия и компактного металла (внизу).  $IP$  — потенциал ионизации,  $W$  — работа выхода,  $E_F$  — энергия Ферми. Пунктирные линии отражают расщепление уровней [15]

При образовании димера уровень энергии атома расщепляется на два компонента. С увеличением размера кластера уровни продолжают расщепляться больше и больше и наконец сливаются в квазинепрерывное поглощение твердого вещества. Полосы начинают наполняться электронами, появляется уровень Ферми и возникает проводимость.

Одновременно потенциал ионизации атомов и молекул превращается в функцию работы выхода компактного металла. Расщепление одноэлектронных уровней энергии  $\delta E$  приблизительно соответствует ширине квазиполосы кластера  $\Delta E$ , разделенной на число уровней  $N$ , т.е.  $\delta E = \Delta E/N$ . Для металлов значения  $\Delta E$  энергии уровня Ферми  $E_F$  обычно бывают одного порядка и составляют около 5 эВ. Отсюда следует, что расщепление уровней энергии  $\delta E$  на величину около 50 мэВ будет иметь место в кластере, состоящем из 100 атомов.

Схема рис. 51 иллюстрирует ситуацию и качественно вполне корректна. Однако она не позволяет количественно предсказывать электронные или оптические свойства кластеров. В частности, одноэлектронная схема, по всей вероятности, неадекватна реальной, так как эффект взаимодействия электронов в металлах сильнее. Это подтверждает данные нижней части рисунка, где приведены энергетические уровни атома Na и его компактного состояния в реальной шкале энергий.

Уровень 3s атома частично участвует в наполнении проводящей полосы твердого вещества и расширении предела ионизации. Уровень 3p также вовлекается в очень широкую незаполненную полосу, лежащую выше  $E_F$ . Оптические переходы D-линий атома натрия между 3s и 3p будут соответствовать переходу между соответствующими полосами в твердом теле.

Энергия перехода составляет около 1,2 эВ, однако при этом высока вероятность запрещенных переходов. Для прямого перехода между уровнями 3s и 3p в атоме натрия необходима энергия около 2,1 эВ. Диаграммы энергетических уровней весьма иллюстративны, но могут приводить к ошибочной интерпретации из-за их недостаточной периодичности.

В общем случае взаимодействие кластеров с фотонами не ведет к электронному и/или колебательному возбуждению и может вызывать процессы разложения и даже испарения кластеров.

Особенности оптических спектров кластеров определяются силой осциллятора. При этом особенности спектров можно разделить на связанные с одним электроном и коллективным возбуждением электронов.

Коллективное возбуждение отражает силу осциллятора делокализованных, проводящих электронов. Резонансные явления, которые определяют спектры и малых и больших кластеров, вызывают коллективную осцилляцию электронов в кластере. Возбуждение коллективных осцилляторов проводящих электронов принято рассматривать как поверхностный плазмон.

Для очень малых кластеров относительно важен один электрон, а роль коллективного возбуждения окончательно не выяснена.

Также не совсем ясна ситуация и с проблемой уширения линий и уменьшения амплитуды возбуждения.

Оптические эксперименты с большими кластерами, как правило, проводятся в матрицах. Интерпретация спектров в этих системах дополнительно усложняется взаимодействием частица-частица и частица-матрица, а также широким распределением частиц по размерам.

Рис. 52 иллюстрирует изменения оптических свойств от атома натрия до твердого компактного натрия. Зависимость изменений этих свойств сложная. Атом натрия имеет хорошо разрешенный дублет D-линии с  $\lambda = 589,0$  и  $589,6$  нм (рис. 52, *a*). Эти линии соответствуют переходу из основного состояния  $2s_{1/2}$  к первым возбужденным состояниям  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$ . С ростом кластера исчезают индивидуальные линии и появляются одиночные широкие полосы, хотя оптический спектр дает информацию об индивидуальных особенностях своей структуры (рис. 52, *b*). В оптических спектрах кластера из 8 атомов натрия уже наблюдается одиночная широкая линия (рис. 52, *c*). Аналогичную линию будет иметь и кластер, состоящий из  $10^5$ – $10^6$  атомов. Картина на рис. 52, *d* относится к поглощению большого кластера в матрице из соли хлористого натрия. Если твердый натрий получить в виде пленки (рис. 52, *e*), то в видимой области спектр становится бесструктурным. Такой спектр отражает оптические свойства свободных электронов металла. В области промежуточных размеров между линиями поглощения *c* и *d* и *d* и *e* имеет место более сложная картина спектров. Переходы, подобные рассмотренным для натрия, наблюдались для серебра, лития, меди [15]. Исследование кластеров серебра в фоточувствительных стеклах показало исчезновение молекулярной структуры с увеличением коллективного возбуждения в процессе роста кластера.

Если диаметр частицы больше 10 нм, то ее диэлектрическая проницаемость  $E(\omega)$  имеет значение компактного металла и не зависит от размера. Свойства таких кластеров рассматриваются на основе классической электродинамики. В спектрах подобных кластеров доминируют коллективные резонансы, называемые поверхностными плазмонами. Запаздывающее влияние электромагнитного поля поперек частицы может приводить к сдвигу и уширению резонанса при увеличении размера частицы. Таким образом, зависимость оптических свойств от размера для больших кластеров является внешним размерным эффектом.

Для малых кластеров имеет значение внутренний размерный эффект и диэлектрическая проницаемость зависит от размера частицы, т.е.  $E = E(\omega, R)$ . Все выше сказанное можно обобщить в форме результатов, представленных в табл. 21.

В реальных системах спектры часто осложняются распределением кластеров по размерам и по форме. Для кластеров, нанесенных на различные поверхности, природа носителя также влияет на глубину проникновения электромагнитной волны.

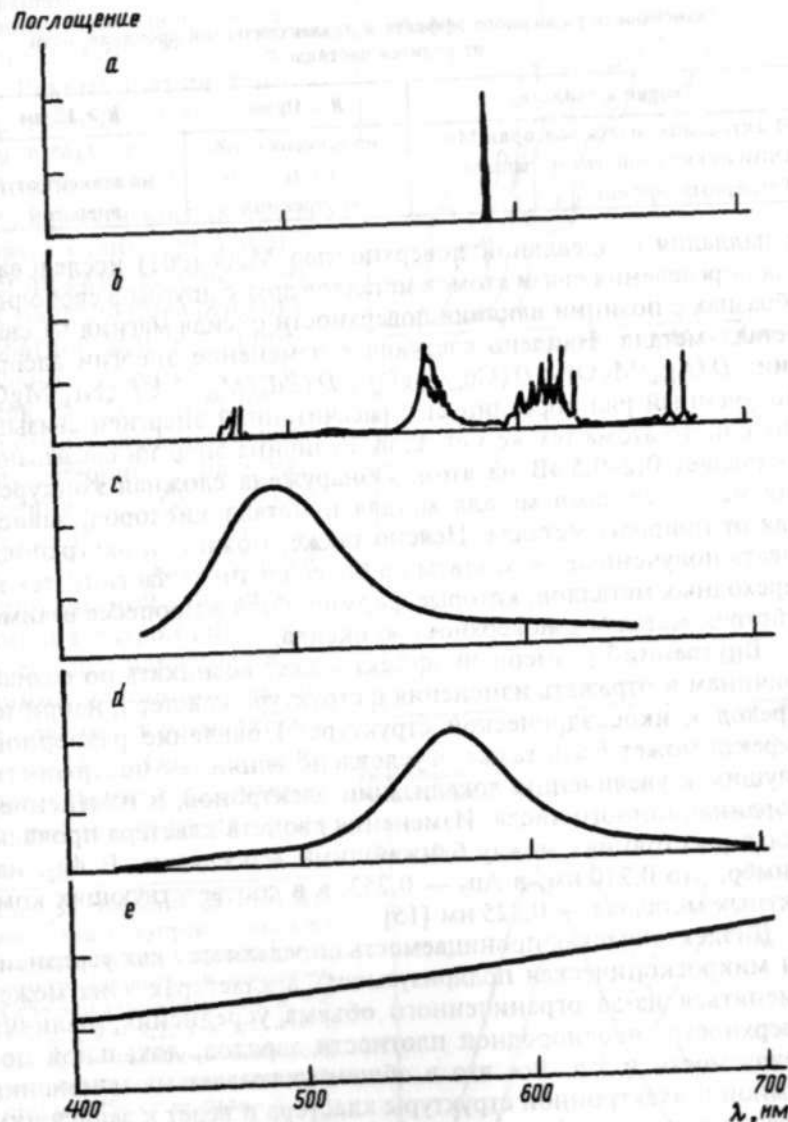


Рис. 52. Оптические свойства атомов, кластеров и наночастиц натрия: *a* — D-линия атома натрия, *b* — кластер  $\text{Na}_3$ , *c* — кластер  $\text{Na}_8$ , *d* — наночастица натрия,  $2R < 10$  нм, *e* — тонкая пленка натрия толщиной 10 нм [15]

Энергии взаимодействия разных металлов, имеющих одинаковое число атомов и адсорбированных на одной и той же поверхности, сравниваются в теоретической работе [478]. Взаимодействие квадратных плоских частиц серебра, меди, никеля

Таблица 21

Зависимость размерного эффекта и диэлектрической проницаемости от радиуса частицы  $R$

Теория и свойства	$R \leq 10$ нм	$R > 10$ нм
Электродинамическая теория Ми	не зависит от $R$	$f(R)$
Оптические свойства материала	$\epsilon = \epsilon(R)$	не зависит от $R$
Размерный эффект	внутренний	внешний

и палладия с идеальной поверхностью MgO (001) исследовано для определения связи атомов металлов друг с другом в свободных образцах с позиции влияния поверхности оксида магния на связь металл-металл. Найдено следующее изменение энергии адсорбции:  $D(\text{Ag}_4/\text{MgO}) < D(\text{Cu}_4/\text{MgO}) = D(\text{Pd}_4/\text{MgO}) < D(\text{Ni}_4/\text{MgO})$ . Полученный ряд коррелирует с рассчитанной энергией связывания одного атома тех же металлов. Величина энергии связывания составляет 0,2–0,5 эВ на атом. Обнаружена сложная конкуренция между связями металл-металл и металл-кислород, зависящая от природы металла. Неясно также, можно ли экстраполировать полученные результаты на более крупные частицы тех же переходных металлов, которые формируются в процессе взаимодействия металла с поверхностью оксида.

Внутренний размерный эффект может возникать по разным причинам и отражать изменения в структуре кластера, например переход к икосаэдрической структуре. Появление размерного эффекта может быть также обусловлено влиянием поверхности, ведущим к увеличению локализации электронов, и изменением координационного числа. Изменения свойств кластера проявляется в расстояниях между ближайшими «соседями». В  $\text{Ag}_2$ , например, это 0,210 нм, в  $\text{Au}_2$  — 0,253, а в соответствующих компактных металлах — 0,325 нм [15].

Диэлектрическая проницаемость определяется как усредненная микроскопическая поляризуемость в кластерах. Она может изменяться из-за ограниченного объема усреднения, наличия поверхности, неоднородной плотности зарядов, локальной поляризуемости и т.д. Все это в общем указывает на изменения атомной и электронной структуры кластера и ведет к зависящим от размера кластера оптическим спектрам.

На рис. 53 показано влияние на оптические свойства размеров наночастиц CdSe. Из рис. 53,а видно, что полоса поглоще-

ния наночастиц CdSe смещается в область коротких длин волн при уменьшении их размера. На рис. 53,б представлена зависимость энергии максимума поглощения наночастиц CdSe от их радиуса, рассчитанная по данным рис. 53,а и хорошо описываемая зависимостью  $1/R^2$ .

Рекомбинация генерированных светом зарядов вызывает люминесценцию наночастиц, и наблюдается коротковолновый сдвиг при уменьшении размера (рис. 53,в). Не найдено пока решение обратной задачи — определение размера частиц из спектра. Для этого необходимо дальнейшее развитие теории. Однако уже появились работы, в которых на основе сочетания данных сканирующей электронной микроскопии и электронной спектроскопии найдены зависимости ширины линии плазмона от размера частицы [479]. Одна из таких зависимостей для частиц серебра приведена на

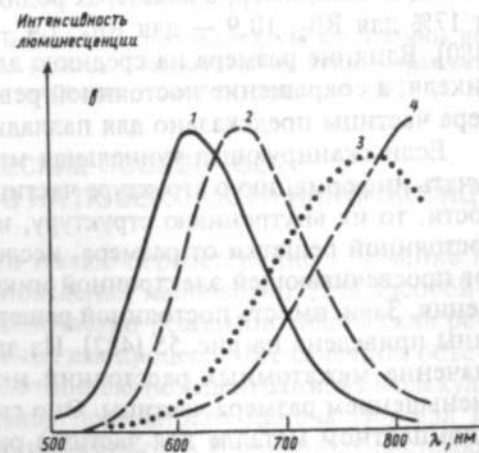
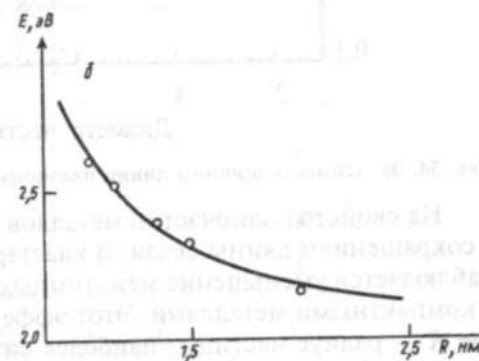
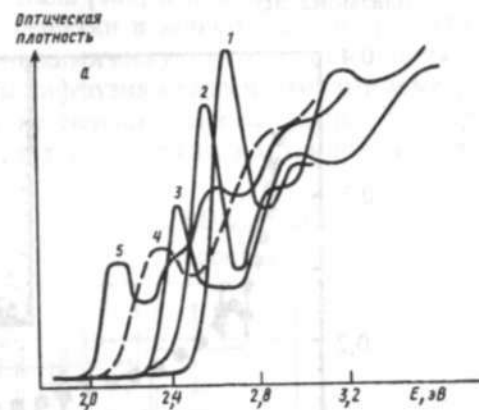


Рис. 53. Влияние размера наночастиц полупроводников на их оптические свойства: а — спектры поглощения наночастиц CdSe различных размеров.  $R$ , нм: 1 — 2,1, 2 — 2,2, 3 — 2,7, 4 — 3, 5 — 4; б — зависимость энергии максимума поглощения наночастицы CdSe от ее радиуса; в — спектры люминесценции коллоидных растворов наночастиц CdSe в ацетонитриле.  $R$ , нм: 1 — 2,5, 2 — 3,3, 3 — 3,7, 4 — 4,2 [20]

рис. 54. Из рисунка видно, что ширина линии плазмона минимальна для больших частиц и максимальна для маленьких.

Ширина линии  
плазмона, эВ

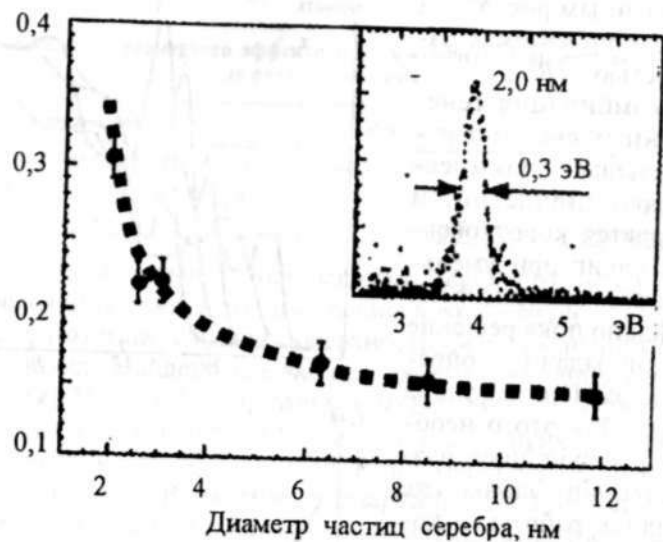


Рис. 54. Зависимость ширины линии плазмона частиц серебра от размера [479]

На свойства наночастиц металлов влияет эффект, связанный с сокращением длины связи. В кластерах металлов, как правило, наблюдается уменьшение межатомных расстояний по сравнению с компактными металлами. Этот эффект, выражаемый как  $\Delta R/R$ , где  $R$  — радиус частицы, наиболее сильно проявляется в малых частицах. Например, в кластерах родия величина  $\Delta R/R$  составляет 17% для  $Rh_2$ , 10,9 — для  $Rh_3$ , 7,4 — для  $Rh_4$  и 4,0% для  $Rh_{12}$  [480]. Влияние размера на среднюю длину связи рассчитано для никеля, а сокращение постоянной решетки с уменьшением размера частицы предсказано для палладия [481].

Если сканирующая туннельная микроскопия позволяет получать информацию о структуре частиц, находящихся на поверхности, то их внутреннюю структуру, и в частности зависимость постоянной решетки от размера, исследуют на основе результатов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Зависимость постоянной решетки от размера частиц платины приведена на рис. 55 [482]. Из данных рисунка видно, что значение межатомных расстояний непрерывно сокращается с уменьшением размера частицы. Оно составляет 90% от значения в компактном металле для частицы размером 1 нм. Из рисунка

также видно, что постоянная решетки соответствует значению для компактного металла, когда размер кластера платины достигает 3 нм. Аналогичные эффекты наблюдались на тонких пленках алюминия для частиц тантала [483] и палладия [484]. Сильные изменения постоянной решетки в зависимости от размера должны оказывать влияние на химическую активность наночастиц. Для реагирующих систем диффузия между частицами и межатомные расстояния имеют не меньшее значение, чем размер частицы или ее морфология, и также должны контролироваться.

Постоянная  
решетки, Å

Межатомное  
расстояние, Å

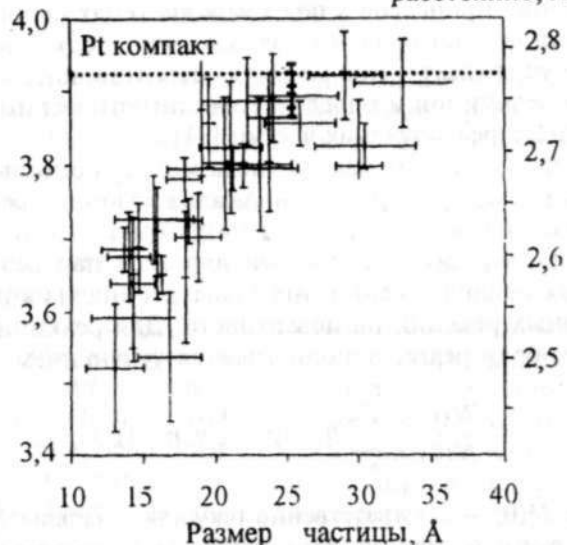


Рис. 55. Постоянная решетки и межатомные расстояния частиц платины на  $Al_2O_3-NiAl$  (110) в зависимости от размера. Горизонтальные линии отражают длину и ширину частиц, вертикальные — ошибку измерения [482]

#### 7.4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ

Реакции на поверхности имеют первостепенное значение в процессах стабилизации и поведения наночастиц. Для адсорбированных на поверхности наночастиц реагентов химическая реакция не может рассматриваться как процесс в бесконечном объеме с постоянной средней плотностью (концентрацией) молекул. Это связано с тем, что размер поверхности наночастиц мал и сопоставим с размерами частиц реагентов. В подобных системах

кинетика бимолекулярной химической реакции является кинетикой в ограниченном объеме и отличается от классической.

Классическая кинетика не учитывает флуктуаций концентрации реагирующих веществ. Наночастицам, содержащим небольшое число взаимодействующих молекул, свойственны относительно большие колебания в числе реагентов. Это обстоятельство приводит к несовпадению изменений концентрации реагентов со временем на поверхности различных по размерам наночастиц. Отсюда и их разная, зависящая от размера частицы реакционная способность.

Общий кинетический закон для макроскопического образца может быть получен усреднением кинетики по всем наночастицам. Описание процессов в подобных системах основано на использовании стохастического подхода. Этот подход вместо концентраций учитывает число молекул реагентов, которое является случайной величиной и определяется статистическими флуктуациями в числе реагирующих частиц [31].

Реакции с участием малого числа молекул обычно являются диффузионно-контролируемыми. Анализ подобных реакций проводят в предположении, что они могут быть охарактеризованы константой скорости, одинаковой для всех пар реагентов. На основе этих предположений был проведен анализ кинетики бимолекулярных реакций на поверхности. Для реакции  $A + A \rightarrow C$  кинетика гибели реагентов описывается уравнением

$$\frac{\bar{N}(t)}{\bar{N}(0)} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp\left[-\frac{1}{2} n(n-1)kt\right],$$

где  $\bar{N}(t)$  и  $\bar{N}(0)$  — соответственно текущая и начальная концентрации реагентов на поверхности наночастиц, средние по образцу, содержащему макроскопическое число наночастиц;  $B_n$  — сложная функция. При получении уравнения использовано предположение о равенстве константы скорости  $k$  для всех пар реагентов. Это предположение, а следовательно, и само уравнение применимо только в случае наночастиц, размер которых, как минимум, на порядок превосходит размер реагентов.

Для описания кинетики процессов на поверхности наночастиц можно также использовать метод Монте-Карло, или метод статистических испытаний [31]. Это метод решения математических задач при помощи моделирования случайных процессов и событий. Фактически здесь аппарат теории вероятности применяется для решения прикладных задач с помощью ЭВМ. Число молекул реагентов на поверхности каждой наночастицы невелико, и расчеты не очень трудоемки. Параметры процесса,

используемые в расчетах, подбираются так, чтобы получить наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных.

Анализ кинетики адсорбции, процессов аккомодации адсорбентов и их миграции по поверхности с образованием кластеров проведен в обзоре [485], а моделирование кинетики наноразмерных катализаторов описано в обзоре [32].

Основной вывод из приведенного материала состоит в том, что имеются значительные различия в кинетическом поведении ограниченных малоразмерных и неограниченных систем. Необходимо развивать эту новую область современной химии.

## 7.5. О НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ НАНОЧАСТИЦ

В наночастицах значительное число атомов находится на поверхности и доля их растет с уменьшением размера частиц. Соответственно увеличивается и вклад поверхностных атомов в энергию нанокристалла.

Поверхностная энергия жидкости всегда ниже поверхностной энергии соответствующего кристалла. Уменьшение размеров наночастиц ведет к увеличению доли поверхностной энергии и, следовательно, к снижению  $T_{пл}$  нанокристаллов. Это снижение, как показывает опыт, может быть весьма значительным.

С изменением размеров связан еще ряд термодинамических свойств наночастиц. Концентрация вакансий в наночастицах растет с уменьшением их размера (под вакансией понимается замена атома в узле решетки). С уменьшением размера частицы уменьшаются температуры полиморфных превращений и параметры решетки, увеличивается сжимаемость и растворимость.

Поясним схематически также влияние размерных факторов на сдвиг химического равновесия. Согласно химической термодинамике, равновесие в процессе превращения исходных реагентов  $A_i$  в продукты  $B_j$  запишется в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \mu_j B_j, \quad (1)$$

где  $\nu_i$  и  $\mu_j$  — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Константа равновесия при фиксированных давлении и температуре связана с изменением изобарного потенциала уравнением

$$-kT \ln K_p = \Delta G^0. \quad (2)$$

В стандартном состоянии  $\Delta G^0$  выражается уравнением

$$\Delta G^0 = \sum_j \mu_j G_{B_j}^0 - \sum_i \nu_i G_{A_i}^0 = G_{\text{пр}}^0 - G_{\text{ис}}^0. \quad (3)$$

Изменение  $\Delta G^0$  можно выразить через изменение стандартной энтальпии и энтропии в виде уравнения

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \quad (4)$$

В справочниках приводят  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  только для массивной фазы.

Использование высокодиспергированных частиц может сильно сместить равновесие системы. Теоретические исследования термодинамики малых частиц и эксперимент показывают, что размер частицы является активной термодинамической переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы.

Размер как бы выполняет роль температуры. Это обстоятельство можно использовать для реакций, равновесие которых смещено в сторону исходных продуктов. В этом случае, если полная свободная энергия  $G_{in}^0$  исходных реагентов меньше  $G_f^0$ , то  $\Delta G^0 > 0$  и процесс не идет.

Участие наночастиц может изменить ситуацию. Значение потенциала Гиббса дисперсного реагента отличается от стандартных значений массивной фазы. При диспергировании реагента  $i$  изменение можно записать в виде [486]

$$\delta G_i = \frac{2}{3} \frac{A}{N_A} \frac{\sigma_i F_i}{\rho_i V_i} - kT(C_R - C_\infty) = \frac{A}{\rho_i N_A} \frac{2\sigma}{R_i} - kT(C_R - C_\infty), \quad (5)$$

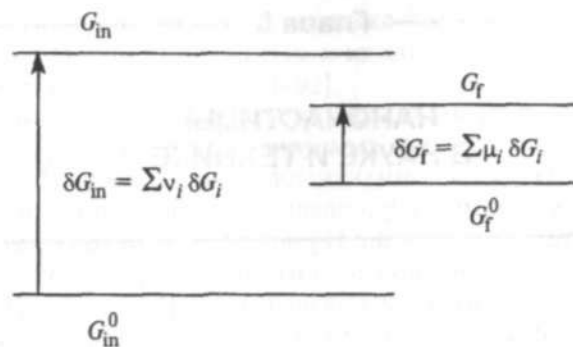
где  $\delta$  — поверхностное натяжение,  $F$  — площадь поверхности,  $V$  — объем диспергированной частицы,  $\rho$  — плотность,  $C_R = C_\infty \exp(2\delta/R \cdot \Delta V/kT)$  — относительное число вакансий на атом,  $R$  — радиус частицы,  $\Delta V$  — изменение объема при замене атома в узле решетки вакансией,  $C_\infty$  — концентрация вакансий в массиве,  $A$  — атомная масса,  $N_A$  — число Авогадро.

В уравнении (5) первое слагаемое отражает вклад поверхностной энергии, второе — вакансий. Если конечный продукт диспергирован, то потенциал Гиббса также сдвигается согласно уравнению (5).

Изменение изобарного потенциала  $\Delta G = G_f - G_{in}^0$  для реакции (1) с участием дисперсных реагентов можно записать в виде уравнения

$$\Delta G = \Delta G^0 + \sum_j \mu_j \delta G_j - \sum_i \nu_i \delta G_i,$$

где суммирование идет по дисперсным реагентам. Реакция возможна, если  $G_{in}$  превышает  $G_f$ , т.е.  $\Delta G < 0$ , как это показано на схеме:



Подстановки (5) в (6), а затем (6) в (2) дают выражение для константы равновесия  $K_p$  в виде

$$K_p = K_p^\infty \exp \left\{ \frac{2}{N_A} \left[ \sum_i \nu_i \frac{\sigma_i A_i}{\rho_i R_i} - \sum_j \mu_j \frac{\sigma_j A_j}{\rho_j R_j} \right] \right\} \frac{1}{kT} - \sum_i \nu_i (C_R^i - C_\infty^i) + \sum_j \mu_j (C_R^j - C_\infty^j).$$

В этом уравнении  $K_p^\infty$  — константа массивного образца, определяемая по уравнению (2). Значение радиуса  $R_i$  характеризует размерный эффект. Оценки  $\delta G_i$  для частиц с  $R < 10^3$  Å приводят к значениям 0,1–1,0 эВ на атом. Полученные величины означают, что диспергирование может инициировать химические реакции с таким барьером.

Термодинамические особенности наночастиц детально проанализированы в обзорах [113, 487].

В заключение еще раз отметим, что изучение размерных эффектов и установление связи между количеством участвующих в реакции атомов и получаемыми качественными химическими изменениями — основная задача нанохимии. Размер, форма и организация частиц металлов в нанометровом диапазоне непосредственно влияют на химическую активность систем, стабильность и свойства полученных материалов, возможности их применения в нанотехнологии.

## НАНОЧАСТИЦЫ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Использование наночастиц металлов для получения новых керамических материалов, ультрадисперсных порошков, консолидированных и гибридных систем рассмотрены в монографиях и обзорах, уже упоминавшихся ранее. Из работ, опубликованных в последнее время, можно отметить обзоры [1, 4, 488–490]. Детальное рассмотрение самых различных аспектов нанотехнологии в указанных работах позволяет уделить больше внимания анализу тех направлений, где наиболее четко выявились результаты, основанные на достижениях нанохимии.

### 8.1. КАТАЛИЗ НА НАНОЧАСТИЦАХ

Использование наночастиц металлов для создания новых катализаторов продолжает привлекать пристальное внимание исследователей. Горение метана на воздухе стабильно при температурах выше 1300 °С. Однако при этих температурах выделяются вредные оксиды азота, возникает смог. В этой связи актуален поиск новых катализаторов окисления метана. Так, описан синтез нового каталитического материала, обеспечивающего горение метана при 400 °С [491]. Для его получения использовали обратимые микроэмульсии на основе изооктана, воды и таких ПАВ, как аддукты полиэтиленоксида со спиртами. Соли  $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  и  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  растворяли в изооктане и смешивали с микроэмульсией при комнатной температуре. Полученный в результате такой обработки твердый кристаллический наноразмерный гексаалюминат бария показал высокую каталитическую активность в реакции горения метана. Гексаалюминат бария сохраняет размеры частиц и их площадь поверхности при высоких температурах. Кроме того, его можно дополнительно модифицировать церием, кобальтом, марганцем и лантаном. При модификации оксидом церия получен композит, обеспечивающий

горение метана при температурах ниже 400 °С. Получение новых катализаторов окисления метана и их характеристики более подробно рассмотрены в работе [492].

В водных буферных микроэмульсиях АОТ—*n*-гептан осуществлен ряд реакций, катализируемых наночастицами палладия. Реакция *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамина с  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ , катализируемая наночастицами палладия, рассмотрена в работе [493]. В сходных микроэмульсиях при рН 5,6 изучено и каталитическое окисление *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамина соединением  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$  [494]. Лимитирующая стадия реакции связана с адсорбцией *n*-фенилендиамина на частицах палладия радиусом 2,5 нм, находящихся внутри микроэмульсии. Это утверждение основано на изменении энергии активации реакции от 97 при 15 °С до 39 кДж/моль при 40 °С и на данных электрохимических измерений. Особенности реакции рассмотрены на основе микроакторной модели.

Получение наночастиц платины, палладия, родия и иридия и их использование в каталитических реакциях гидрирования циклооктена, 1-додецена, *o*-хлорнитробензола проанализировано в работе [495]. Наночастицы металлов стабилизировали амфифильным сополимером 1-винилпирролидона с акриловой кислотой (ПВП–АК). Для получения наночастиц соли металлов восстанавливали спиртами. Диаметр частиц составлял: у Ir 0,74, у Rh 1,93, у Pd 2,2, у Pt 1,2–2,2 нм. Размер частиц определяли методом электронной микроскопии.

Введение иона Ni в каталитическую систему ПВП–АК–Pt повышало ее эффективность. Гидрирование хлорнитробензола в хлоранилин при температуре 330 К осуществлялось с 97,1%-й селективностью и 100%-й конверсией. Введение ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  снижало селективность гидрирования до 78,1 и 72,1% соответственно. Анализ ИК-спектров показал, что под влиянием водорода ионы никеля, железа и кобальта не восстанавливаются до нуль-валентных металлов. Это связано с тем, что в сополимере ПВП–АК ионы металлов взаимодействуют с двумя группами C=O, в то время как в поли(1-винилпирролидоне) — только с одной C=O-группой [496].

В катализе необходимо определять размер нанесенных металлических частиц, дисперсию их по размерам и площадям поверхности. При подобных измерениях для частиц менее 2,5 нм возникает влияющее на результаты диффузное рассеяние [497].

При использовании хемосорбции для определения свойств катализаторов необходимо знать свойства катализаторов, уже участвовавших в реакциях, имеющих загрязненную поверхность, и учитывать сильное взаимодействие металла с носителем. Проведено

систематическое исследование в интервале температур 573–973 К серии катализаторов с 0,5% частиц палладия со средним размером около 2 нм, нанесенных на активированный уголь [498]. Комбинация методов рентгенографии малоуглового рентгеновского рассеивания и просвечивающей электронной микроскопии позволила рассчитать эффективный размер частиц палладия и сопоставить результаты с данными, полученными путем изучения хемосорбции оксида углерода на нанесенном палладии. Согласие данных, полученных двумя указанными методами, наблюдали при использовании стехиометрического соотношения Pd : CO = 2.

Высокая активность наночастиц, состоящих из металлического ядра и внешней оболочки, продемонстрирована в работах [499–502]. Для электрохимического окисления оксида углерода в качестве катализаторов использованы наночастицы золота размером 2 и 5 нм, окруженные молекулами декантиолов [500]. Схема реакции на электроде приведена на рис. 56. Подобное применение наночастиц золота свидетельствует о кооперативном усилении каталитической активности.

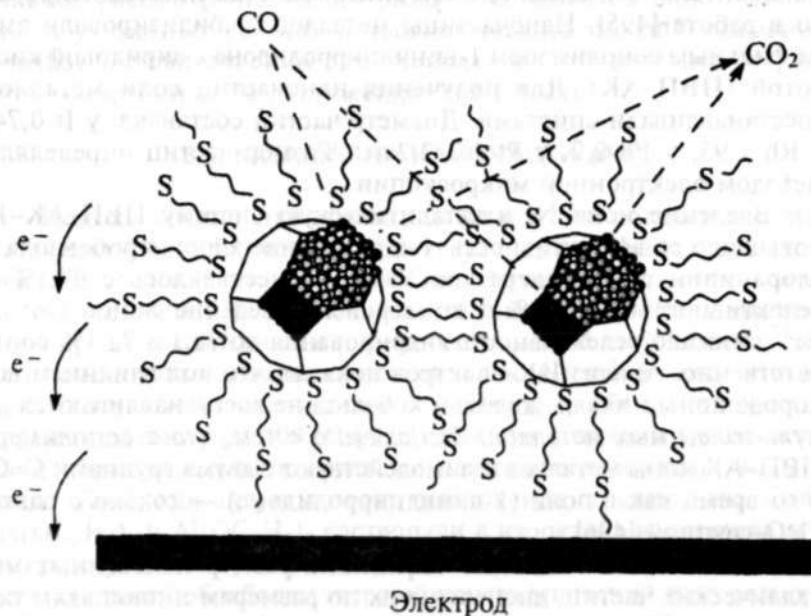


Рис. 56. Каталитическое окисление оксида углерода на ансамбле наночастиц золота, покрытых тиолами, на поверхности электрода [500]

Каталитическое окисление оксида углерода применяется для очистки воздуха, конверсии автомобильных выхлопов, в технологии новых топливных элементов, основанных на окислении

метанола и других углеводородов. Способами получения оптимальных катализаторов могут стать изменения формы ядра, структуры молекулярной оболочки или ее свойств, природы связывания ядра и оболочки, влияющих на активные места, упаковку дефектов и коллективные электронные свойства наночастиц.

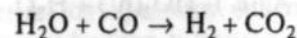
Для получения наночастиц платины при восстановлении спиртом использовались поли(N-винилформальдегид), поли(N-винилацетамид), поли(N-изопропилакриламид), поли(N-винилпирролидон) и платинохлористоводородная кислота ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Синтезированные частицы имели средний размер 2,0–2,5 нм [503]. Было исследовано влияние добавок солей KCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и изменения температуры на стабильность наночастиц. Проведено гидрирование аллилового спирта в воде и растворе соли (0,8 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Установлено, что каталитические частицы платины стабильны в растворе соли и имеют активность, аналогичную их активности в воде.

Развиваются работы по использованию в катализе систем, содержащих два металла. Биметаллические катализаторы Pt–Au на графите готовили селективным осаждением золота на носитель — пленку платины на графите [504]. Этот монометаллический катализатор получали восстановлением  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в абсолютном этаноле. Монометаллические катализаторы модифицировали двумя методами. В одном из методов исходную платину использовали как реагент, восстанавливающий  $\text{AuCl}_4^-$ , в другом — монодисперсный катализатор сначала обрабатывали водородом, а затем добавляли  $\text{HAuCl}_4$ . При pH 1 происходило образование биметаллических частиц согласно реакции



Средний размер частиц составлял около 10 нм. Свойства частиц и описанные выше взаимодействия были исследованы рядом методов.

Из-за своей химической инертности золото до последнего времени мало привлекало внимание химиков-каталитиков. Однако ионы золота  $\text{Au}^{n+}$  ( $1 \leq n \leq 3$ ), включенные в цеолиты, оказались активными в реакции



при температуре 323 К [505].

В качестве моделей нанесенных металлических катализаторов были использованы литографические системы, состоящие из наночастиц Pt на  $\text{SiO}_2$  и Ag на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые получали с помощью электронных пучков [506]. Средний размер частиц составлял от 20 до 50 нм, а расстояние между частицами — от 100 до

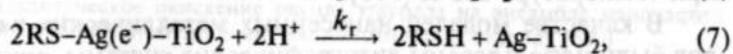
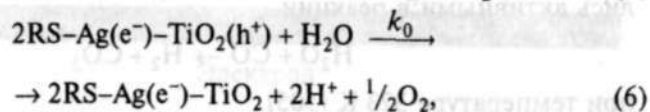
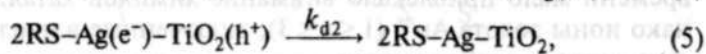
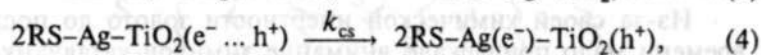
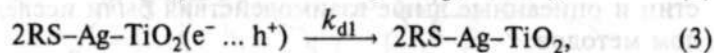
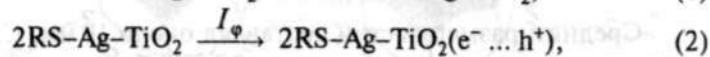
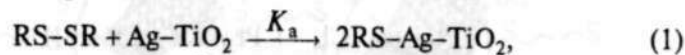


200 нм. Термическая стабильность полученных систем изучена электронно-микроскопическим методом и с помощью АСМ. Система, содержащая платину, стабильна до 973 К; система, содержащая частицы серебра, стабильна в вакууме и водороде до 773, а в кислороде до 623 К. Модельный катализатор с наночастицами Pt на SiO<sub>2</sub>, представляющий собой литографическую систему, полученную электронным пучком, был использован для сравнения с платиновой фольгой в реакциях гидрирования и дегидрирования циклогексена при температуре 100 °С [507]. Показано, что реакционная способность системы, содержащей частицы платины диаметром 28 нм, была в два раза, а селективность — в три раза выше, чем у фольги.

Железосодержащие наночастицы, стабилизированные в полимерных матрицах, использовались в процессе алкильной изомеризации дихлорбутанов. Было обнаружено, что активность катализатора зависит от природы матрицы и содержания металла [508].

Фотокаталитическое восстановление бис (2-дипиридил) дисульфида (RSSR) в 2-меркаптопиридин (RSH) водой происходит селективно на поверхности диоксида титана. Скорость процесса значительно увеличивается при нанесении на TiO<sub>2</sub> наночастиц серебра (0,24 мас. %) размером менее 1 нм [509]. Тиолы широко используются в агрохимии, нефтехимии, фармацевтике, а также для стабилизации наночастиц металлов.

Исследование адсорбции RSSR, спектров поглощения, влияния pH, времени облучения, количества нанесенного серебра и температуры позволило авторам работы [509] предложить следующий механизм реакции:



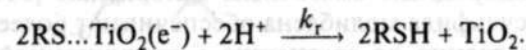
где  $K_a$  — константа равновесной адсорбции,  $I$  — интенсивность света,  $\varphi$  — интенсивность поглощения света,  $k$  — константы скорости соответствующих стадий.

На стадии (1) селективная адсорбция RSSR на поверхности наночастиц серебра сопровождается разрывом связи S-S. На стадии (2) при возбуждении наночастиц в области запрещенной зоны TiO<sub>2</sub> генерируется пара электрон ( $e^-$ ) — дырка ( $h^+$ ). Большинство электронно-дырочных пар рекомбинируют (стадии (3) и (5)). На стадии (4) происходит разделение зарядов: наночастицы серебра присоединяют электрон, а дырки переходят на подложку TiO<sub>2</sub>. Положительный потенциал дырки достаточен для окисления воды и образования  $\text{H}^+$  и молекулы O<sub>2</sub> (стадия (6)). На стадии (7) каталитическая система восстанавливается и образуется RSH. В результате, по мнению авторов работы [509], нанесенные наночастицы серебра вызывают следующие эффекты:

- ускорение адсорбции RSSR;
- пространственное разделение позиций, на которых происходит восстановление частиц серебра, окисление подложки TiO<sub>2</sub>, т.е. эффект разделения зарядов;
- селективную адсорбцию окисляемого соединения (RSSR) и восстановителя (H<sub>2</sub>O) в местах окисления и восстановления, обуславливающую высокую селективность процесса.

Сопоставление каталитических систем TiO<sub>2</sub> и Ag-TiO<sub>2</sub> показало, что обе они характеризуются одинаковыми энергиями активации фотокаталитического восстановления (30,5 ± 1,5 кДж/моль), а это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией многостадийного процесса является реакция (6), а не фотокатализ.

Ниже приведено восстановление RSSR на TiO<sub>2</sub> в отсутствие серебра:



В последние годы в катализе и фотокатализе начали активно применять полупроводниковые наночастицы. Изучена сравнительная каталитическая активность различных наноразмерных частиц полупроводниковых оксидов и сульфидов в полярных (ацетонитрил) органических растворителях [510]. Исследование проведено на примере фотоокисления пентахлорфенола — токсичного соединения, используемого в качестве фунгицида, бактерицидного средства, а также для консервации древесины. Зависимость изменения от времени освещения относительной концентрации пентахлорфенола в присутствии наночастиц различных металлов приведена на рис. 57.

Важно отметить экстремально сильную зависимость скорости реакции от размера частиц в случае MoS<sub>2</sub>, которая, в свою очередь, отражает влияние на реакцию ширины запрещенной зоны частицы и связана с соответствующим изменением потенциала восстановления. В отличие от обычно используемого в фотокатализе

оксида титана, активного в УФ-области, наночастицы дисульфида молибдена размером 3 нм катализируют реакцию при облучении светом в видимой области. Наночастицы SnO<sub>2</sub> размером 26 и 58 нм заметного влияния на фотоокисление пентахлорфенола не оказывают.

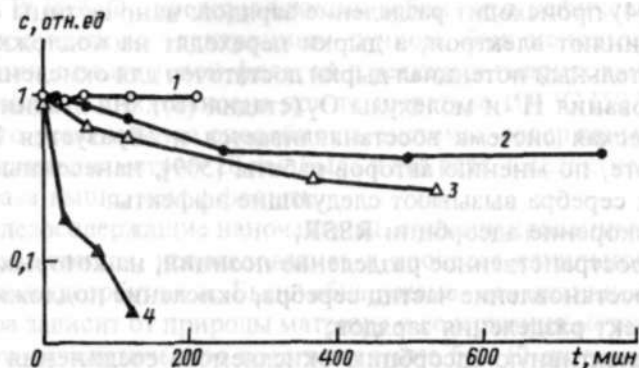


Рис. 57. Изменение относительной концентрации с пентахлорфенола в воде в зависимости от времени облучения светом длиной волны  $400 < \lambda < 700$  нм в отсутствие (1) и в присутствии (2–4) катализаторов; 2 — порошок CdS ( $0,1 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ), 3 — частицы MoS<sub>2</sub> диаметром 4,5 нм ( $0,036 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ), 4 — частицы MoS<sub>2</sub> диаметром 3 нм ( $0,09 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ) [510]

Сульфиды молибдена обладают не только высокой каталитической активностью. Недавно обнаружено, что наночастицы MoS<sub>3</sub> со средним радиусом 2,5–3,0 нм представляют новый класс добавок к углеводородным смазочным материалам [511]. Добавки наночастиц сульфида молибдена обеспечивают более низкие коэффициенты трения по сравнению с традиционной антифрикционной добавкой — дитиокарбоматом молибдена.

Новые возможности в нанохимии, в частности, молибдена открывает активно развиваемое получение кластерных анионов, содержащих 368 атомов молибдена. Подобные соединения позволяют осуществлять реакции по избранным реакционным центрам хорошо охарактеризованных нанобъектов [512].

Можно предвидеть развитие нового направления в нанохимии, связанного с осуществлением химических реакций с помощью зондов атомно-силового и сканирующего туннельных микроскопов. Интересные примеры химической модификации концевых функциональных групп в агрегатах кремнийорганических молекул при каталитическом действии зонда АСМ, покрытого палладием, рассмотрены в работе [513]. Схемы изученных реакций приведены на рис. 58.

Минимальное усиление, необходимое для осуществления таких химических превращений, составляет около 2,5 мкН при

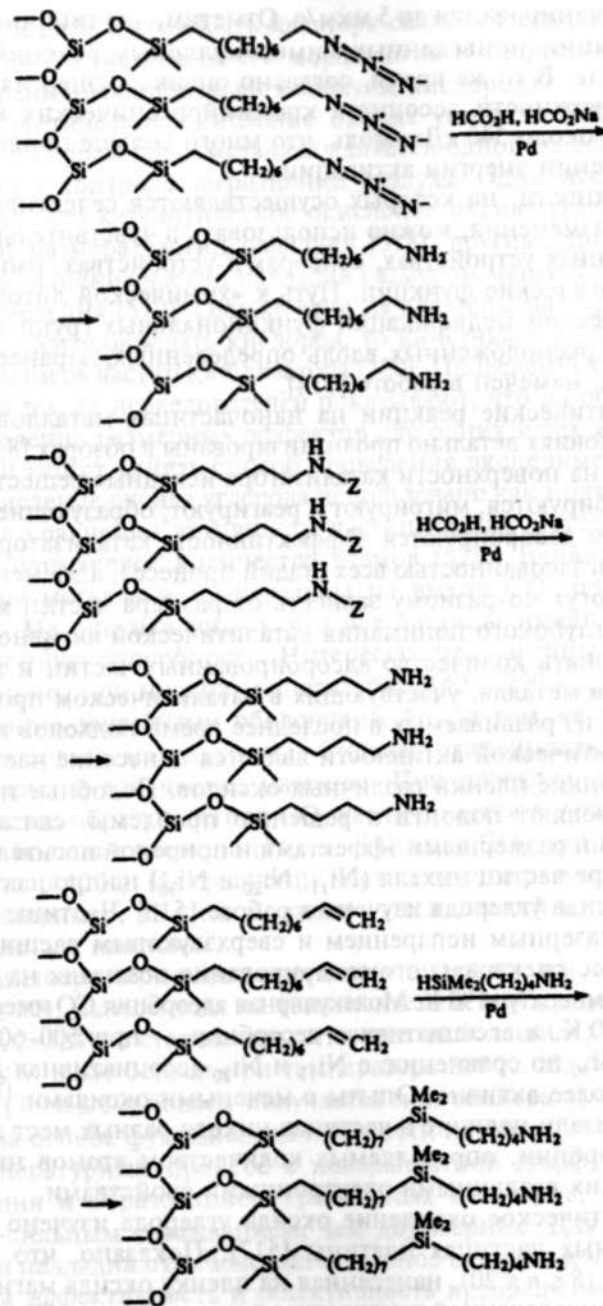


Рис. 58. Химическая модификация концевых групп в агрегатах кремнийорганических молекул при каталитическом действии зонда атомно-силового микроскопа. Z — бензилоксикарбонильная группа [513]

скорости сканирования до 5 мкм/с. Отметим, что типичная энергия активации приведенных бимолекулярных реакций около 50 кДж/моль. В то же время, согласно оценкам, энергия деформации поверхности ассоциата кремнийорганических молекул составляет около 340 кДж/моль, что много больше приведенных выше значений энергии активации.

Поверхности, на которых осуществляются селективные химические изменения, можно использовать в чувствительных оптоэлектронных устройствах, сенсорах и устройствах, имитирующих биологические функции. Путь к «химической литографии» при химической модификации функциональных групп молекул в образце, расположенных вдоль определенных, заранее заданных линий, намечен в работе [514].

Каталитические реакции на наночастицах металлов в различных условиях детально проанализированы в обзорах [8, 9, 515]. В реакции на поверхности катализатора исходные вещества вначале адсорбируются, мигрируют и реагируют, образующиеся продукты затем десорбируются. Эффективность катализатора определяется согласованностью всех стадий процесса, а элементарные реакции могут по-разному зависеть от размера частиц металла. Для более глубокого понимания каталитической активности необходимо знать количество адсорбированных частиц и количество атомов металла, участвующих в каталитическом процессе.

Одним из развиваемых в последнее время подходов к изучению каталитической активности является нанесение частиц металла на тонкие пленки различных оксидов. Подобные исследования позволяют подойти к решению проблемы, связанной с внутренними размерными эффектами и природой носителя. Влияние размера частиц никеля ( $Ni_{11}$ ,  $Ni_{20}$  и  $Ni_{30}$ ) на процесс диссоциации оксида углерода изучено в работе [516]. Частицы никеля получали лазерным испарением и сверхзвуковым расширением и после масс-спектрального сепарирования осаждали на пленки MgO при температуре 90 К. Молекулярная адсорбция CO имеет место при 240–260 К, а ассоциативная десорбция — при 500–600 К. На частицах  $Ni_{30}$  по сравнению с  $Ni_{11}$  и  $Ni_{20}$  ассоциативная десорбция идет более активно. Опыты с мечеными оксидами  $^{13}C^{16}O$  и  $^{12}C^{18}O$  показали наличие в частицах никеля разных мест адсорбции и десорбции, определяемых количеством атомов никеля в кластере и их различными электронными свойствами.

Каталитическое окисление оксида углерода изучено на монодисперсных частицах платины [517]. Показано, что каждая частица  $Pt_n$  ( $8 \leq n \leq 20$ ), нанесенная на пленку оксида магния, активна при определенной температуре в интервале от 150 до 160 К. Установлено, что изменение размера кластера на один атом, например при переходе от  $Pt_{14}$  к  $Pt_{15}$ , увеличивает активность реак-

ции в три раза. Активность кластера связана с его электронным состоянием, изменением его морфологии и энергии взаимодействия граничных орбиталей молекулы кислорода.

Каталитическое окисление оксида углерода ( $CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$ ) на переходных металлах является одной из основных реакций при контроле загрязнений воздуха. Одни исследователи находили, что каталитическое окисление оксида углерода не зависит от размера частиц палладия [518], другими позднее было показано влияние частиц палладия размером менее 5 нм на кинетику окисления [519]. Однако если на кластеры палладия предварительно адсорбировать кислород, то кинетика реакции не зависит от размера частиц катализатора [520]. Приведенные результаты одних и тех же исследователей показывают, что на обнаружение и проявление размерных эффектов для одних и тех же частиц и реакций может влиять способ проведения эксперимента.

Окисление оксида углерода использовано как модельная реакция для сравнения активности частиц разных металлов, содержащих одинаковое количество атомов [521]. Влияние размера, природы металла и температуры на выход  $CO_2$  приведено на рис. 59. Из рисунка видно, что все частицы имеют различную реакционную способность. Интересно, что частицы  $Au_8$  наиболее активны при низких температурах (140 и 200 К), а частицы с электронно-закрытыми оболочками  $Au_{13}$  в том же температурном интервале малоактивны. Сильная зависимость от размера характерна и для частиц платины. При переходе от  $Pt_8$  к  $Pt_{20}$  количество образующегося  $CO_2$  увеличивается в 9 раз. При этом только большие частицы ( $Pt_n$ ,  $n > 14$ ) дают  $CO_2$  при низкой температуре (140 К). Из сравнения частиц одного размера, содержащих, например, 13 атомов, видно, что палладий и родий активнее золота и платины.

Циклотримеризация ацетилена в бензол на частицах  $Pd_n$  ( $1 \leq n \leq 30$ ), нанесенных на тонкие пленки MgO, изучена в работах [522–524]. Установлено, что уже небольшие кластеры  $Pd_n$  ( $1 \leq n \leq 6$ ) дают бензол при температуре 300 К. На больших частицах ( $7 \leq n \leq 30$ ) бензол получается при температуре 430 К. Расчеты на основе функционала плотности позволили связать высокотемпературный процесс с поверхностной диффузией атомов палладия и образованием трехмерных кластеров, обладающих более сильным связыванием, чем двухмерные. Для нанесенных частиц палладия отмечено значительное влияние количества атомов на эффективность и селективность превращения ацетилена. Обнаружено, что уже единичный атом палладия катализирует реакцию циклотримеризации ацетилена. На атомах палладия, частицах  $Pd_2$  и  $Pd_3$  бензол образуется при температуре около 300 К.

Небольшие кластеры палладия обладают и высокой селективностью. Атомы палладия, его димеры и тримеры дают только бензол. Частицы Pd<sub>4-6</sub> полимеризуют ацетилен и дополнительно образуют C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, который десорбируется при температуре 350 К. При

Ионный сигнал

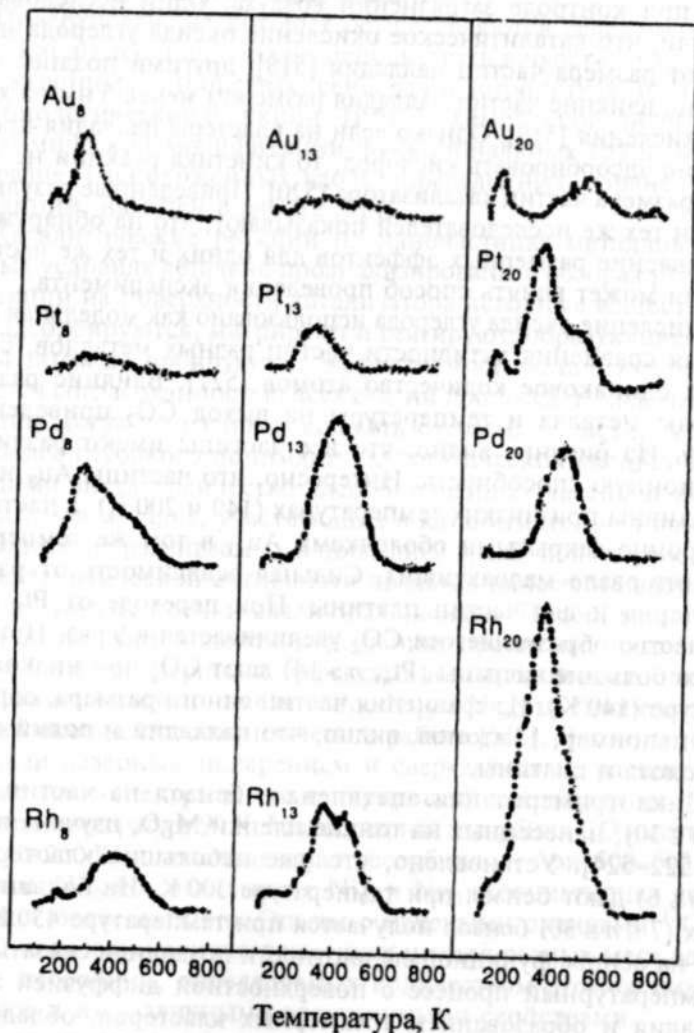
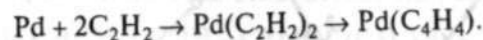


Рис. 59. Зависимость выхода диоксида углерода при окислении монооксида углерода от температуры и размера частиц разных металлов [521]

переходе к частицам большего размера наряду с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> образуется третий продукт, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, (структура C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> точно не определена).

Наибольший интерес представляют каталитические свойства одиночного атома палладия. Теоретические исследования привели к выводу, что атом палладия и пленка MgO являются кластером. Поверхность MgO и ее точечные дефекты обладают донорными свойствами и увеличивают электронную плотность на атоме палладия. Атом палладия диффундирует по поверхности и активирует две молекулы ацетилена по схеме



Образовавшийся комплекс Pd(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) затем активирует третью молекулу ацетилена. Оптимальные структуры комплексов рассмотрены в работе [525]. Активация связана с увеличением переноса заряда от атома палладия к адсорбированной молекуле. Образующийся бензол слабо связан с атомом палладия и сразу же десорбируется. Лимитирующей стадией процесса является реакция атома палладия с F-центрами на поверхности оксида магния.

Интересный пример влияния размера наночастицы металла и природы стабилизирующего лиганда на каталитическую активность и селективность описан в работе [526]. Катализатором служили наночастицы палладия размером 3–4 нм, которые стабилизировались в одном случае 1,10-фенантролином, а в другом — 2-н-бутилфенантролином. В качестве носителя использовался диоксид титана, насыщенный катализатором (0,5 мол. %). Реакция гидрирования тройной связи проводилась при комнатной температуре и давлении водорода в 1 атм. Из данных, приведенных на рис. 60, видно, что при использовании фенантролина образование цис-2-гексена достигает максимума через 75–80 мин и селективность составляет около 95%. После достижения максимума цис-2-гексен начинает превращаться в транс-2-гексен. При использовании в качестве катализатора частиц палладия с 2-н-бутилфенантролином активность уменьшается, а селективность увеличивается. Максимум образования цис-2-гексена достигается через 500 мин, селективность составляет 100%, а образования других продуктов практически не происходит. Только через 25–30 часов образуется незначительное количество транс-2-гексена. Вероятно, наличие остатка бутила в фенантролине формирует поверхность катализатора, при которой осуществляется труднореализуемый в других условиях процесс полугидрирования.

## 8.2. РЕАКЦИИ ОКСИДОВ

Оксиды, как и металлы, находят широкое практическое применение. Реакционная способность оксидов металлов ниже, чем реакционная способность самих металлов, поэтому процесс

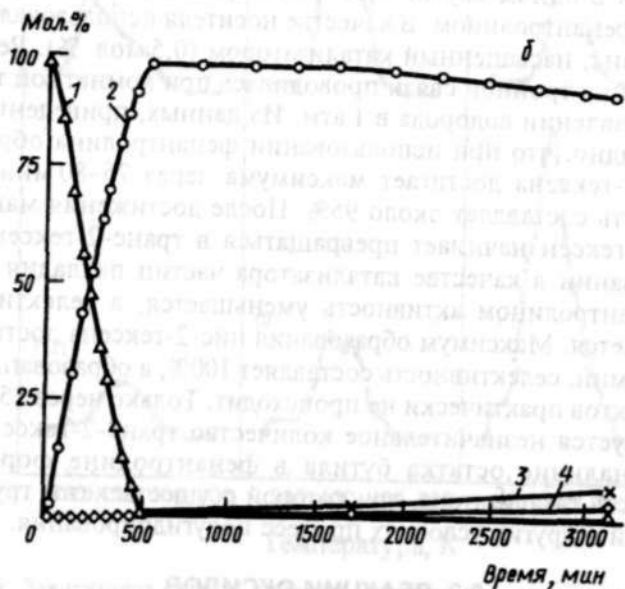
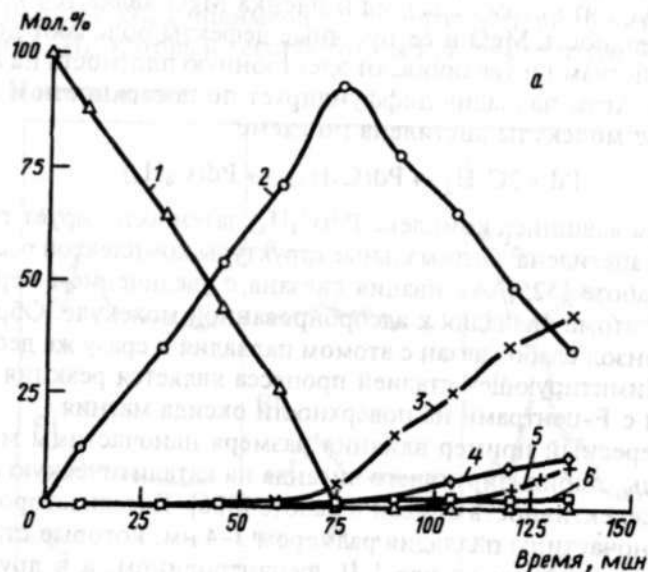
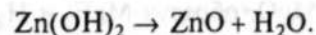
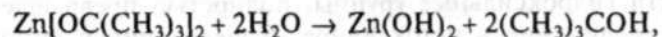
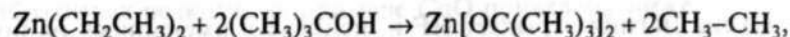


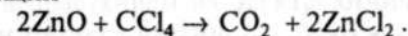
Рис. 60. Селективность и активность частиц палладия размером 3–4 нм, нанесенных на диоксид титана, в реакции частичного гидрирования тройной связи [526]: а — частицы палладия стабилизированные 1,10-фенантралином, б — частицы палладия стабилизированные 2-н-бутил фенантралином; 1 — гексин-2, 2 — цис-гексен-2, 3 — транс-гексен-2, 4 — гексан, 5 — гексен-3, 6 — гексен-1

образования оксидов используют для стабилизации наночастиц металлов. С участием наночастиц оксидов металлов в последнее время осуществлен ряд реакций, представляющих интерес для нанохимии.

Оригинальное использование нанокристаллического оксида цинка описано в работе [527]. Оксид цинка получали с применением модифицированного золь-гель-метода по реакциям



Процесс приготовления ZnO включал 3 стадии: получение, выделение и активацию порошка наноксида цинка. Последний процесс, в свою очередь, состоял из нескольких стадий последовательной тепловой обработки. Сначала порошок медленно нагревали до 90 °С и выдерживали при этой температуре 15 мин. Затем температуру постепенно поднимали до 250 °С, выдерживали образец 15 мин и медленно охлаждали до комнатной температуры. Полученный оксид цинка представлял собой кристаллические наночастицы размером 3–5 нм с удельной площадью поверхности около 120 м<sup>2</sup>/г. Наноксид цинка использовали для проведения реакции



Процесс осуществлялся при 250 °С, причем CCl<sub>4</sub> вводили в реакционный сосуд порциями с интервалом в 7 мин. Диоксид углерода и непрореагировавший CCl<sub>4</sub> анализировали методом газовой хроматографии. Было показано, что по сравнению с коммерческими препаратами нанокристаллический оксид цинка более активен. Установлено также, что на нанокристаллическом оксиде цинка с большой эффективностью происходит адсорбция диоксида серы и деструктивная адсорбция диэтил-4-нитрофенилфосфата — ядовитого фосфорорганического соединения. В этих процессах нанокристаллический оксид цинка проявляет большую активность, чем коммерческие образцы.

Высокая активность нанокристаллических оксидов металлов была реализована в реакциях с соединениями, используемыми в качестве химического оружия. Нанокристаллические оксиды магния и кальция легко взаимодействуют с фосфорорганическими соединениями [528, 529]. Например, 3,3-диметил-2-бутилметилфосфоксофторид CH<sub>3</sub>-(O)P(F)O-CH(CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, используемый как нервно-паралитическое соединение, реагирует с нанокристаллическим оксидом магния по схеме



В полученных материалах энергия фотопоглощения коррелирует с размером частицы. При уменьшении размера частиц  $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$  от 8 до 4 нм энергия поглощения уменьшалась от 2,9 до 2,6 эВ. Для сравнения можно указать, что энергии запрещенных зон компактных  $\text{TiO}_2$  и  $\alpha\text{-MoO}_3$  равны 3,2 и 2,9 эВ соответственно. Полученные материалы более эффективны в фотокаталитическом окислении ацетальдегида по сравнению с обычно используемым оксидом титана производства фирмы Дегасса (Франция).

Для улучшения транспорта электронов в металлических наночастицах предложено использовать влияние pH на изменение зарядов в стабилизирующих покрытиях, связанных с поверхностью частицы. Показано, что молекулы жестких (твердых) меркаптофенилацетиленов хорошо связывают частицы золота и серебра [533]. Найдено, что транспорт электронов в заряженных частицах золота лучше описывается на основе классических, а не квантово-механических представлений [534].

Для использования наночастиц металлов в оптических и электронных устройствах необходимо найти подходы к решению таких проблем, как:

- установление достоверных электрических контактов между индивидуальными наночастицами;
- определение характеристик электромагнитных взаимодействий между частицами в симметричных, хорошо организованных агрегатах наночастиц;
- понимание химических свойств поверхности наночастиц и ее влияния на оптические и электронные свойства этих частиц.

Некоторые подходы к решению этих проблем рассмотрены в работе [535].

### 8.3. ПОЛУПРОВОДНИКИ И СЕНСОРЫ

Полупроводниковые наночастицы широко используются в гетерогенном нанокатализе, они также представляют потенциальный интерес для лазерной техники, при изготовлении плоских дисплеев, светоиспускающих диодов и сенсоров.

Огромным прорывом в нанотехнологии явилось создание гетероструктур с пространственным ограничением носителей заряда, возникающих в результате спонтанной самоорганизации наноструктур на поверхности полупроводниковых систем [2]. Спонтанное упорядочение наноструктур позволяет получать включения узкозонных полупроводников в широкозонные матрицы. Периодические упорядоченные структуры таких включений островкового типа могут возникать при отжиге образцов или при

длительном прерывании роста осаждаемого полупроводника. Получаемые гетероструктуры представляют наборы дискретных уровней, разделенных областями запрещенных состояний, и обладают энергетическим спектром, подобным спектру одиночного атома. Описанные системы использованы при создании инжекционных гетеролазеров.

Наряду с физическими способами получения новых полупроводниковых систем продолжают активно развиваться и совершенствоваться методы химического синтеза. Авторы работы [536] первыми применили обращенные мицеллы на основе АОТ для получения наночастиц  $\text{ZnSe}$ . Частицы  $\text{ZnSe}$  размером 5,7 нм исследовали методами рентгенографии, электронной микроскопии, рассеяния света, электронной спектроскопии, люминесценции.

Метод стабилизации полупроводника (на примере  $\text{CdS}$ , соосаждение  $\text{CdS-ZnS}$ ) и металлов (на примере золота) предложен японскими исследователями [537]. Они получали обращенные мицеллы и осуществляли стабилизацию наночастиц путем полимеризации *in situ* (*n*-винилбензил)диметил(цетил)аммонийхлорида, иницируемой светом или добавлением азобисизобутиронитрила. Полученный полимер, растворенный в полярных средах, образовывал прозрачные пленки с включенными наночастицами селенида кадмия с размером частиц от 4,7 до 6,3 нм. Предложенный метод авторы оценили как универсальный, поскольку он позволяет получать пленки, стабилизировать наночастицы полупроводников и металлов.

Согласно данным работы [538], внутренние ядра везикул на основе  $\alpha$ -фосфатидилхолина можно использовать как нанореакторы для выращивания монодисперсных (отклонение приблизительно  $\pm 8\%$ ) нанокристаллов  $\text{CaS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{HgS}$  определенных размеров.

Простой и недорогой метод синтеза граммовых количеств стабильных и растворимых в воде нанокристаллических порошков сульфида цинка (частицы размером около 6 нм) предложен в работе [539]. Частицы  $\text{ZnS}$ , покрытые слоем цистеина, получали введением сульфида в предварительно приготовленный раствор соли цинка и цистеина. После осаждения, перерастворения и сушки получали кристаллические порошки  $\text{ZnS}$ , стабильные в течение 30 месяцев при 4 °С. Стабильность проверяли, проводя фотокаталитическое разложение *p*-нитрофенола на свежеприготовленных и выдержанных порошках. При длительном хранении оптические свойства порошков не менялись. Высококонцентрированные водные растворы (приблизительно до 100 мМ/л) полупроводниковых частиц используют в качестве флюоресцентных биологических меток.

Получены многослойные пленки, содержащие наночастицы CdSe [540]. Частицы CdSe размером 1,7–2,0 нм синтезировали из диметилформамидных растворов солей кадмия и селена. Пленки, содержащие частицы CdSe, получали методом последовательного образования слоев на пластинках кварца или CaF<sub>2</sub>. На поверхность пластины сначала наносили слой производных бензойной кислоты и поливинилпиридина. Обработанную таким образом пластину помещали в формамидный раствор CdSe для образования слоя, содержащего частицы селенида кадмия. Многослойные (до 5 слоев) пленки получали поочередным добавлением поливинилпиридина и селенида кадмия. Подобные организованные полупроводниковые пленки представляют интерес для создания новых типов светодиодов и нелинейных оптических устройств, а также могут применяться как токопроводящие пленки.

Осуществлено получение полупроводниковых нанопроволок определенного диаметра с использованием коллоидных наночастиц металлов — катализаторов [541–544]. В качестве примера приведем результаты контролируемого синтеза нанопроволок GaP диаметром 10, 20 и 30 нм и длиной более 10 мкм [544]. Проволоки получали лазерным распылением твердой мишени из GaP и золота (катализатор). Раствор с частицами золота наносили на мишень, которую помещали в находящуюся в обдуваемом конце печи кварцевую трубку, содержащую твердую мишень из GaP. Печь нагревали до 700 °С, и мишень распыляли в течение 10 минут с помощью эксимерного лазера. Лазерное распыление твердой мишени используется для одновременной генерации наноразмерных каталитических кластеров металла и реагирующих атомов полупроводника, которые и образуют полупроводниковую нанопроволоку. Размер катализирующей наночастицы определяет размер получаемой проволоки. Контрольные опыты показали, что в отсутствие частиц золота полупроводниковые проволоки не образуются. Соответствие между размером наночастиц золота и полупроводниковых проволок позволило авторам работы [544] сделать вывод о возможности контролировать диаметр получаемых проволок. Аналогичный метод контроля диаметра кремниевых нанопроволок рассмотрен в работе [543].

На примере частиц CdSe размером от 0,7 до 2 нм исследовано влияние размера наночастиц полупроводника на ширину запрещенной зоны материала [545, 546]. Все частицы были получены с использованием методов металлоорганической химии. Наряду с кадмием и селеном на их поверхности находились ато-

мы фосфора, фенильные и пропильные группы. Например, одна из исследованных частиц имела состав Cd<sub>10</sub>Se<sub>4</sub>(SePh)<sub>12</sub>(PPr<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, где Ph — фенил, Pr — n-пропил. Атомную структуру частиц определяли методом рентгенографии для одиночных кристаллов. Зависимость ширины запрещенной зоны полученных наночастиц, а также более крупных частиц селенида кадмия от их размера приведена на рис. 61. Видно, что с увеличением размера наночастицы ширина запрещенной зоны E<sub>g</sub> для частицы приближается к величине E<sub>g</sub> для объемных образцов CdSe.

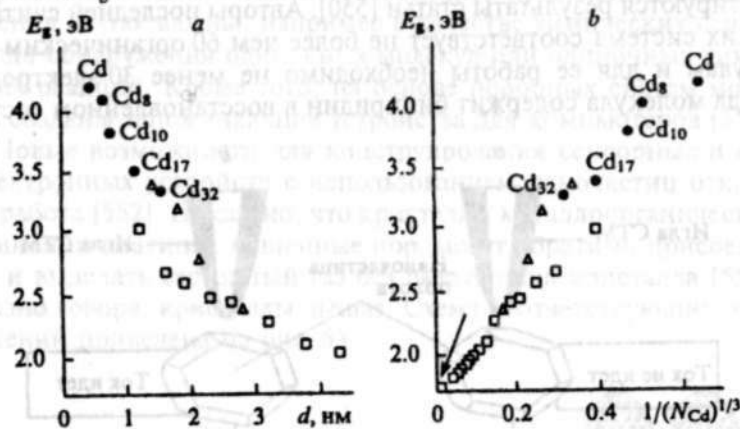


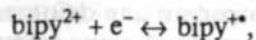
Рис. 61. Зависимость ширины запрещенной зоны для наночастиц CdSe от их диаметра (a) и обратного радиуса (b).  $N$  — число атомов кадмия в частице. Черные точки — экспериментальные данные, остальные значки — данные разных авторов для более крупных частиц [545]

Динамические свойства носителей зарядов на границе раздела жидкость—полупроводник важны для фотокатализа, конверсии солнечной энергии, фотоэлектрохимии. Особенности свойств носителей зарядов — электронов и дырок, включая их поглощение и рекомбинацию в ряде полупроводниковых наноразмерных систем, изучены с помощью лазерной техники [547]. Суспензии наночастиц сульфида кадмия использовались для инициирования полимеризации акрилонитрила. Полученный полиакрилонитрил (ПАН) и продукты его частичного гидролиза применяли как шаблон, регулирующий форму наночастиц CdS и композитных нанопроволок CdS/ПАН с диаметром менее 6 нм и длиной от 200 нм до 1 мкм [548].

Описан наноразмерный электронный выключатель, построенный из нанокластеров золота и соединений, содержащих редокс-группу [549]. В качестве редокс-группы использовали бипиридиновую группировку в составе N,N-ди-(10-меркаптодецил)-4,4'-бипиридинийдихлорида, синтез которого описан в работе



[550]. Когда наночастицы золота связаны с пленкой из молекул бипиридинийбромиды, восстановление бипиридиновой группы на золотом электроде происходит легко и обратимо:



где  $\text{bipy}^{2+}$  — бипиридиновая группа,  $\text{bipy}^{+ \cdot}$  — радикал.

На рис. 62 приведена схема электронного выключателя размером 10 нм, работающего на изменении химического состояния молекул, заимствованная из работы [551], в которой комментируются результаты статьи [550]. Авторы последней считают, что их система соответствует не более чем 60 органическим молекулам и для ее работы необходимо не менее 30 электронов. Когда молекула содержит бипиридин в восстановленном состоя-

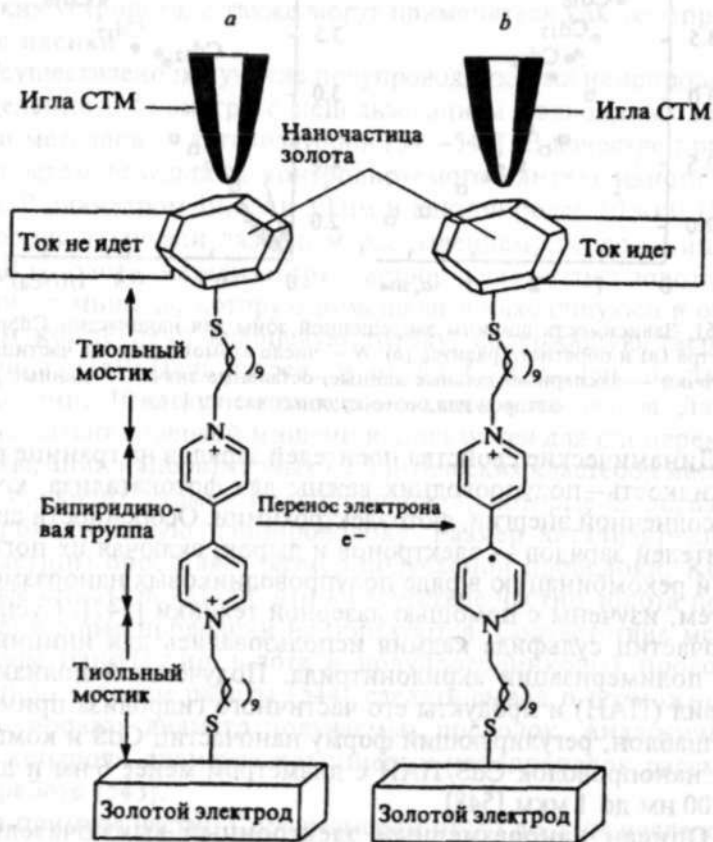


Рис. 62. Схема, иллюстрирующая работу электронного выключателя: *a* — бипиридиновая группа находится в окисленном состоянии и ток не идет, *b* — в результате присоединения электрона восстанавливается бипиридиновая группа и возникает ток [551]

нии  $\text{bipy}^{+ \cdot}$ , по цепи нанокластер–молекула–электрод течет заметный туннельный ток. Если некоторое пороговое напряжение прикладывается к золотому электроду, то туннельный ток сильно уменьшается. Пороговое напряжение соответствует окислению  $\text{bipy}^{+ \cdot}$  в  $\text{bipy}^{2+}$ . Таким образом, создан электрохимический выключатель, состояние которого определяется потенциалом, необходимым для восстановления молекулы одним электроном. Такие устройства пока работают медленно и имеют недостаточное усиление. Однако они могут получить применение там, где усиления не так важны, например в качестве химических сенсоров для обнаружения одиночных молекул или одиночных химических реакций. Кроме того, на основе подобных систем могут быть созданы запоминающие устройства для компьютеров [551].

Новые возможности для конструирования сенсорных и оптоэлектронных устройств с использованием наночастиц открывает работа [552]. Показано, что кристаллы металлоорганических соединений платины, лишенные пор, могут обратимо присоединять и выделять сернистый газ без разрушения кристалла [553]. Образно говоря, кристаллы дышат. Схема соответствующих превращений приведена на рис. 63.

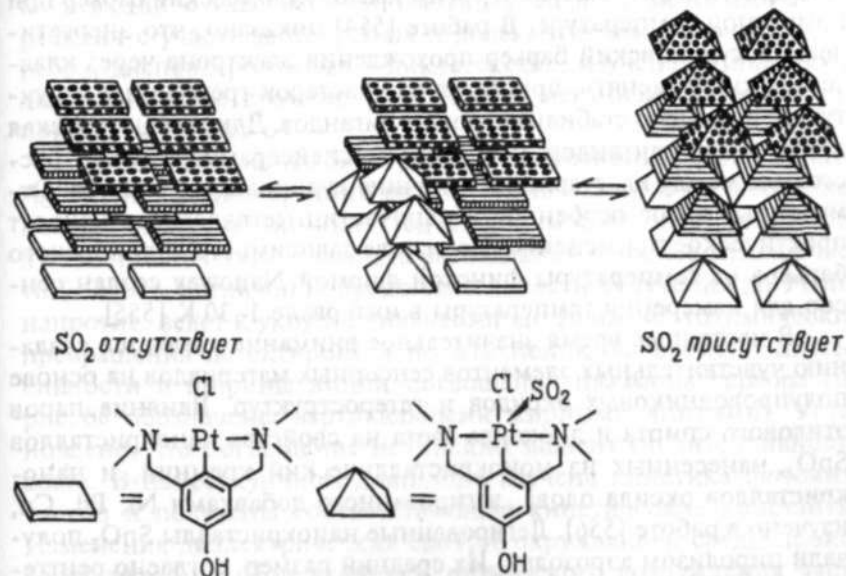


Рис. 63. Кристаллы, обратимо поглощающие  $\text{SO}_2$  [552, 553]

При взаимодействии с  $\text{SO}_2$  кристалл в течение минуты приобретает оранжевую окраску. Изменение цвета сопровождается трансформацией плоско-квадратных комплексов платины в квадратно-

пирамидальные комплексы, содержащие  $\text{SO}_2$  в качестве пятого лиганда. При этом весь объем кристалла увеличивается на 25% с сохранением упорядоченной структурой решетки. Еще более удивительно то, что, если увеличенный в объеме кристалл подвергать воздействию воздуха, он «выдыхает»  $\text{SO}_2$  и релаксирует в свое исходное, бесцветное и свободное от  $\text{SO}_2$  состояние. Процесс может быть повторен многократно без нарушения кристалличности. По мнению авторов работы [552], подобные кристаллы можно использовать в качестве оптических переключателей и сенсоров, чувствительных к сернистому газу. Возможно, что другие аналогичные соединения будут обратимо взаимодействовать с хлором, диоксидом углерода и иными газами. Есть также основания полагать, что вещества, связывающие газы в растворе, могут связывать их и в твердом состоянии.

Наночастицы с определенным стехиометрическим составом и размерами 1–4 нм обнаружили необычные свойства с изменением температуры. Поведение кластеров палладия размером 17 нм при комнатной температуре подобно компактному металлу, а при 4,2 К наблюдается кулоновский барьер. В то же время стабилизированные лигандами частицы золота  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  ( $\text{PPh}$  — трифенилфосфат) размером 1,4 нм имеют кулоновский барьер при комнатной температуре. В работе [554] показано, что энергетический кулоновский барьер прохождения электрона через кластер можно изменять, организуя из кластеров трехмерные структуры с помощью стабилизирующих лигандов. Длина и химическая природа этих лигандов, называемых «спейсерами», меняют расстояние между кластерами и величину кулоновского барьера. Отмеченные выше особенности наночастиц металлов уже находят практическое применение. На основе зависимости кулоновского барьера от температуры финской фирмой Nanoway создан сенсор для измерения температуры в интервале 1–30 К [555].

В настоящее время значительное внимание уделяется созданию чувствительных элементов сенсорных материалов на основе полупроводниковых оксидов и гетероструктур. Влияние паров этилового спирта и диоксида азота на свойства нанокристаллов  $\text{SnO}_2$ , нанесенных на монокристаллический кремний, и нанокристаллов оксида олова, легированного добавками Ni, Pd, Cu, изучено в работе [556]. Легированные нанокристаллы  $\text{SnO}_2$  получали пиролизом аэрозолей. Их средний размер, согласно рентгенографическим данным, составлял 6–8 нм. Показано влияние адсорбции молекул газа на вольт-амперные характеристики гетероструктур, что проявляется в изменении высоты потенциального барьера на гетерогранице и в изменении туннельных процессов на границе раздела.

Новое поколение химических сенсоров можно синтезировать, используя неоднородные наносистемы и необычные электронные и физико-химические свойства наночастиц металлов, входящих в такие системы. В подобных системах компактное кристаллическое ядро наночастиц окружено внешней аморфной оболочкой, а электроперенос под влиянием адсорбированных молекул газа осуществляется по связанным в ансамбли взаимодействующим наночастицам. Сенсорные свойства неоднородных неравновесных нанокомпозитных пленок рассмотрены в работе [557]. Исследованы системы оксид–оксид ( $\text{SnO}_2\text{--TiO}_2$ ), металл–оксид ( $\text{Cu--SiO}_2$ ), металл–полимер ( $\text{Cu--поли-}p\text{-ксилилен}$ ). Сенсорную активность образцов на водород, влажный воздух, аммиак определяли по изменению проводимости. Для получения новых эффективных сенсорных материалов, по нашему мнению, наряду с использованием неравновесных условий синтеза необходимо проведение исследований с частицами оксидов разного размера.

#### 8.4. ФОТОХИМИЯ И НАНОФОТОНИКА

В последнее время появились работы по кинетике и динамике реакций с участием наночастиц металлов. Фотохимическая реакция с участием покрытых *n*-додекантиолом наночастиц серебра, диспергированных в циклогексане, изучена в пикосекундном интервале времени [558]. Схема механизма фотореакции приведена на рис. 64.

По данным метода электронной микроскопии, наночастицы  $\text{Ag}_x\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$  имеют средний размер около 6,2 нм и по форме напоминают многогранники. Под влиянием кратковременного облучения наночастицы сначала распадаются на более мелкие части (< 2 нм). Увеличение продолжительности облучения до 9 мин, напротив, ведет к укрупнению частиц до 20 нм. Фотохимические превращения детектировали по изменению во времени интенсивности и ширины линии поглощения плазмона серебра (на рис. 64 обозначены вертикальными жирными линиями). Установлено, что поглощение нелинейно зависит от интенсивности света. В наносекундном диапазоне изучена кинетика фотолиза частиц и получены соответствующие кинетические константы. Изменения диэлектрических свойств окружающей среды происходят за 0,5 нс. Под влиянием оптического возбуждения часть молекул алкантиола отщепляется за время (3,6 нс), определяемое энергией  $E_{\text{th}}$ , выделенной в виде тепла. Доля частиц с отщепленными тиольными группами зависит от энергии возбуждающего импульса. В пределах 40 нс (время рекомбинации) покрытые тиолом частицы также подвергаются фрагментации. Последующее

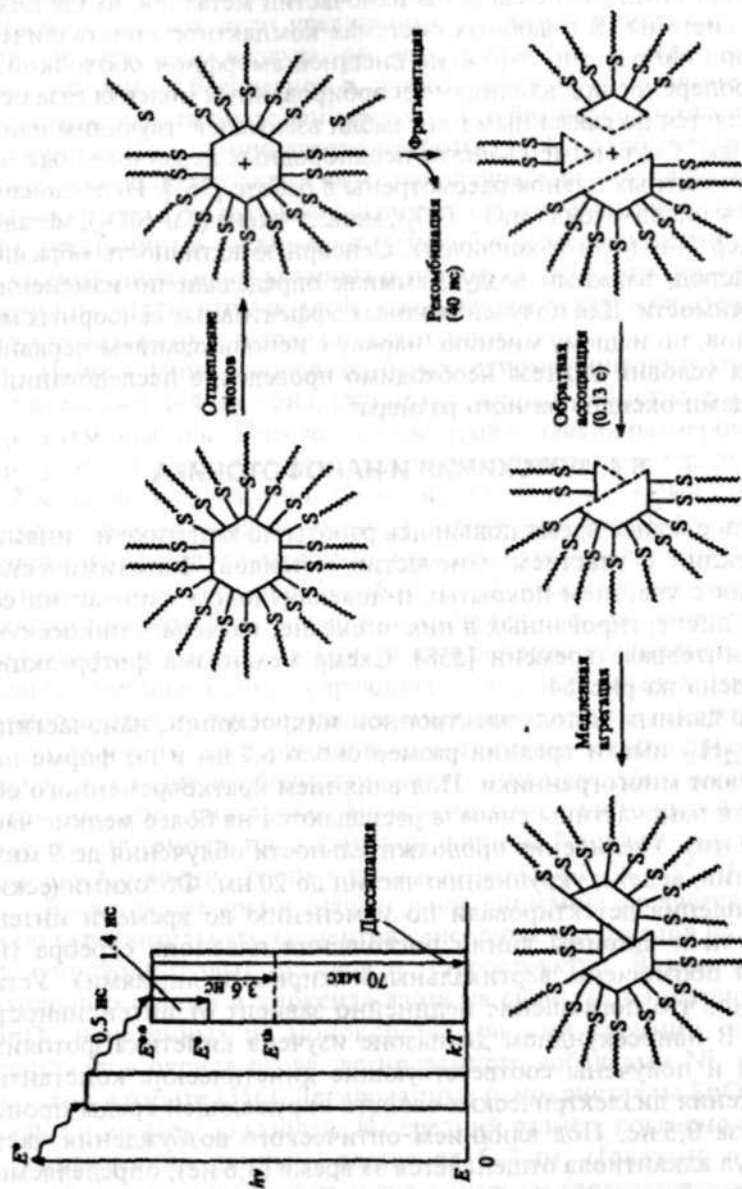


Рис. 64. Схематическое изображение фотореакции с участием наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}_{17}\text{H}_{25}$ , диспергированных в циклогексане [558]

воздействие света частично предотвращает процесс дезинтеграции наночастиц.

В отличие от наночастиц на основе серебра, которые под действием света претерпевают фотохимические превращения, для наночастиц на основе золота в аналогичных условиях более характерны изменения формы. Для этих наночастиц фрагментация сильно ослабляется в более полярных растворителях или с изменением длины молекулярной цепи алкантиола [559].

Наночастицы серебра использованы в фотохимических превращениях феназина и акридина [560]. Установлено, что обе молекулы, адсорбированные на поверхности частиц серебра, при действии света распадаются с разрывом связи N-C в однофотонном процессе. Скорость реакции и степень фотораспада зависят от длины волны облучения. При облучении коротковолновым светом лазера феназин распадается с образованием графита. Скорость разложения феназина выше, чем акридина, что, по-видимому, связано с разной ориентацией молекул данных веществ на поверхности частиц серебра. Авторам работы [560] причина распада этих молекул на поверхности наночастиц серебра пока не ясна. В спектрах акридина на поверхности наночастиц серебра обнаружены две новые полосы при  $543$  и  $619 \text{ см}^{-1}$ , близкие к полосам, наблюдаемым при адсорбции хиназолина на поверхности серебра [561]. Отмечено, что скорость и глубина описанных фотореакций не связаны между собой. Предполагается, что распадающиеся молекулы феназина и акридина должны либо адсорбироваться на поверхности в определенных местах, либо иметь определенные геометрические конфигурации, так что только небольшая часть молекул может вовлекаться в реакцию.

Изучены оптические свойства наночастиц золота размером  $2,5$ ;  $9$  и  $15 \text{ нм}$ , полученных  $\gamma$ -радиолизом соли  $\text{KAuCl}_4$  в воде и стабилизированных в поливиниловом спирте [562]. Растворы, содержащие частицы золота размером  $2,5 \text{ нм}$ , не ослабляют проходящий свет, а растворы с частицами больших размеров сильно ослабляют интенсивность лазерного импульса с длиной волны  $530 \text{ нм}$ . Предполагается, что наблюдаемые эффекты связаны с появлением большого числа светорассеивающих центров, образующихся в результате испарения наночастиц золота под влиянием лазерного импульса. Светорассеивающие центры образуются в течение нескольких наносекунд и в основном релаксируют в исходное состояние; при повторном импульсе они частично деградируют в небольшие частицы.

С помощью лазерных измерений с разрешением во времени изучено электрон-фононное взаимодействие в частицах металлов, включая частицы золота размером от  $2$  до  $120 \text{ нм}$ , и в

биметаллических частицах, содержащих Au, Ag, Pt, Pd. Наиболее детально изучены частицы, в которых Au — ядро, а Ag — оболочка и Au — ядро, а Pb — оболочка. Все частицы были получены радиолизом [83]. Показано, что для золота, в отличие, например, от серебра, временная шкала электрон-фононного взаимодействия не зависит от размера частицы [563].

Нанопотоника — новая область, которая изучает оптические свойства объектов с размерами много меньше длины волны оптического излучения.

В этой связи отметим лишь работы, в которых рассматриваются возможности получения и использования наноразмерных квантовых точек, квантовых ям и квантовых проволок в неорганических полупроводниках [564]. Усилия исследователей сосредоточены главным образом на изучении линейных оптических эффектов, в то время как область нелинейных оптических наномасштабных явлений только начинает изучаться [565]. Проблемы и перспективы нанопотоники проанализированы в работе [566].

## 8.5. ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Углеродные нанотрубки можно применять в виде массивных изделий и в виде миниатюрных устройств. В первом случае используется множество трубок в качестве наполнителей для композитов, источников тока, адсорбентов или аккумуляторов газов. Во втором случае нанотрубки применяют для изготовления различных электронных устройств, полевых эмиттеров электронов, сверхпрочных зондов микроскопов, сенсоров.

Различные области применения быстро расширяются, все охватить сложно, поэтому приведены примеры наиболее, по нашему мнению, близкие к нанохимии.

Из полиметилметакрилата, наполненного ориентированными нанотрубками, получены очень прочные волокна [567]. Для обнаружения крупных нейтральных молекул с наполнителями из нанотрубок созданы полимерные мембраны [568]. Большие надежды в электронике также связаны с применением нанотрубок. Как уже неоднократно подчеркивалось, переход от используемых в настоящее время микрометровых размеров (0,1–1,0 мкм) к нанометровым (1–10 нм) связан с изменением свойств материалов. В нанохимии отдельный атом или молекула является пределом миниатюризации, однако к таким частицам трудно присоединять контакты. В этой связи в электронике уделяется большое внимание углеродным нанотрубкам, которые в зависимости от

строения обладают металлической или полупроводниковой проводимостью [569].

Методы синтеза однослойных нанотрубок и возможности создания приборов на их основе рассмотрены в работе [570]. При этом обращается внимание на то, что если традиционный путь микроэлектронных приборов и интегральных схем основан на подходе сверху вниз, или от большего к меньшему, то разрабатываемые перспективные методы исходят из подхода снизу вверх, или от меньшего к большему, от простого к сложному.

Влияние химической природы адсорбированных молекул на характеристики электронных приборов обсуждено в работе [571]. При наномасштабных размерах частицы адсорбция других молекул может изменять ее электронные свойства. Еще одна проблема использования нанотрубок как электронных устройств связана с шумами, возникающими при прохождении электрического тока [572]. Предполагается, что одним из источников шумов могут быть молекулы, адсорбированные на внешней стороне углеродной нанотрубки. В свою очередь, это обстоятельство может быть использовано для создания чувствительных сенсорных устройств [573].

Химическое изготовление электронных схем с участием однослойных нанотрубок описано в работе [574]. Углеродные трубки получали каталитическим пиролизом метана.

Химические методы организации структур из нанотрубок только начинают развиваться. В последнее время много внимания уделяется получению U-образных трубок, что осуществлено при пиролизе смеси газообразных никелоцена и тиофена при 1000 °C [575]. Выход трубок с углом сочленения около 90° и диаметром 40 нм составляет около 70%. Вольт-амперные характеристики полученных трубок асимметричны относительно тока смещения. Это указывает на выпрямляющие свойства синтезированных трубок. Среди других химических методов данные результаты представляют особый интерес [576].

Большие усилия направлены на изучение и возможное использование эмиссионных свойств углеродных нанотрубок. Нанотрубки перспективны как эмиссионный материал благодаря большому отношению длины к диаметру, малому радиусу кривизны кончика, высокой проводимости, теплопроводности и химической устойчивости. В работах по полевой эмиссии трубок имеется еще много неясных проблем, противоречий. Для использования нанотрубок в производстве дисплеев необходимо снизить их себестоимость и создавать технологии получения больших поверхностей с однородными и воспроизводимыми характеристиками. Работы в этом направлении ведутся в разных

странах. Перспективы развития и использования эмиссионных свойств на основе нанотрубок рассмотрены в работе [577].

Нанотрубки могут излучать электроны при относительно небольшом приложенном напряжении. Это позволило авторам работы [578] создать на основе углеродных нанотрубок генератор микроволн. По их мнению, подобные системы могут использоваться для уменьшения размеров и увеличения сроков службы станций, обеспечивающих связь с применением мобильных телефонов. При создании телефонов можно также использовать свойство трубок изменять электрические характеристики под воздействием механических напряжений [578].

Предполагается, что углеродные нанотрубки могут составить конкуренцию гидридам металлов как емкие и надежные системы хранения водорода [579]. Водород имеет преимущество перед углеводородным топливом, так как при его горении образуются только пары воды, не загрязняющие воздух. Аккумуляция водорода в углеродистых нанотрубках рассмотрена в обзоре [580].

Обнаружена чувствительность однослойных трубок к газам и способность изменять при их адсорбции электрическое сопротивление и величину термоЭДС [581]. Подобные свойства трубок позволяют использовать их как сенсорные материалы. На основе однослойных трубок предложены сенсоры для диоксида азота, аммиака и кислорода [572, 582]. Сенсоры на нанотрубках отличаются небольшим временем отклика и высокой чувствительностью. По сравнению с обычными оксидными твердотельными сенсорами, чувствительность датчиков на нанотрубках возрастает на несколько порядков. Например, наличие  $\text{NO}_2$  в количестве 0,02% увеличивает электропроводность на 3 порядка через 10 с, а введение 1%  $\text{NH}_3$  уменьшает ее на 2 порядка за 2 мин. Для возвращения системы в исходное состояние необходимо нагревание до 400 °С, при комнатной температуре релаксация проходит медленно. Вычисления методом функционала плотности показали, что энергия связывания молекулы  $\text{NO}_2$  с однослойной трубкой приблизительно 0,9 эВ [582] и взаимодействие близко к хемосорбции, а перенос заряда увеличивает количество дырок. Взаимодействие с аммиаком является физической адсорбцией. Аммиак, как основание Льюиса, передает электроны на нанотрубки, уменьшает количество дырок. Сенсорные материалы на нанотрубках миниатюрны, имеют размеры в несколько квадратных микрометров, относительно недороги и могут использоваться при комнатных температурах. В сенсорах на основе углеродных нанотрубок, как и в сенсорах на основе наночастиц металлов, возникает проблема селективности при анализе сложных смесей газов.

Для определения состава жидкостей предлагается использовать смещение линий в спектре КР при погружении в них однослойных трубок. Величина сдвига в спектре зависит от поверхностного натяжения жидкости, и это может применяться при анализе [583].

Нанотрубки уже нашли применение в качестве зондов для микроскопов. Зонды для СТМ обычно изготавливают из вольфрама или платины, а кантилеверы для АСМ — из кремния или  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Предложено использовать в качестве зонда нанотрубки [584]. Присоединение однослойной трубки к кремниевому кантилеверу привело к увеличению сроков его использования. Применение в кантилеверах химически инертных гидрофобных, тонких и гибких углеродных трубок позволяет анализировать узкие углубления, работать с мягкими биологическими объектами.

Используя пиролиз углеводородов, нанотрубку можно вырастить непосредственно на зонде микроскопа [585]. Наиболее перспективным считается способ, сочетающий химическое осаждение трубки из газовой фазы на специальном картридже при каталитическом пиролизе с последующим переносом трубки с картриджа на кончик зонда в электрическом поле [586].

Описано изготовление трубок с кончиком, содержащим карбоксильные группы [459, 587]. Трубки получали окислением на воздухе при температуре 700 °С. Подобным образом был создан зондовый микроскоп, обладающий высокой химической чувствительностью и способностью анализировать вещества на атомном и молекулярном уровне. Получены зонды с аминными, углеводородными и биологически активными группами. В принципе, к карбоксильной группе можно присоединять различные функциональные группы и готовить зонды различного целевого назначения. Обнаружено, что зонд с карбоксильными группами обладает кислотными свойствами, с аминными — основными, с углеводородными — гидрофобными. В отличие от зонда, изготовленного из оксида кремния, когда функциональные группы присоединяются к боковой поверхности, в зонде из нанотрубок функциональные группы находятся только на его кончике. При этом открытый конец содержит при диаметре 1,4 нм около 20 атомов, что позволяет создавать зонды с одиночными функциональными группами известного строения. Кончики таких зондов можно использовать для проведения селективных химических превращений. Кантилеверы, модифицированные углеродными трубками, позволяют повышать разрешающую способность АСМ и могут применяться для исследования поверхностей в водных растворах, что особенно важно при анализе биологических объектов.

Совершенно естественным представляется использование нанотрубок как подложек катализаторов и сорбентов. Идея об этом появилась практически сразу после их открытия [588]. Катализаторы могут быть получены при заполнении как внутренней поверхности трубки, так и внешней. Исследования выполнены с многослойными углеродными нанотрубками. Катализатор на основе рутения получали в процессе дугового синтеза нанотрубок, образующиеся многослойные трубки имели удельную площадь поверхности  $27 \text{ м}^2/\text{г}$ . Катализатор использовали для гидрирования коричневого альдегида [589]. Выход гидрокоричного спирта удалось повысить до 80%, а селективность восстановления возросла с 30 до 92%. Сравнение эффективности различных носителей в реакции каталитического гидроформилирования пропилена проведено в работе [590].

Уникальные свойства углеродных нанотрубок, вероятно, наиболее полно могут быть реализованы в молекулярной нанотехнологии при создании функциональных устройств и структур путем их сборки из атомов и молекул. Подобная самовоспроизводимая сборка должна происходить по законам химии, которые в случае взаимодействия нескольких единичных атомов и молекул действуют иначе, чем в обычных химических реакциях с огромным числом молекул. Определенное значение в решении этой проблемы отводится различным типам зондовых микроскопов. Например, большие возможности открывает создание сканирующего зондового микроскопа типа пинцета [591]. Роль пинцета выполняют два золотых листочка, разделенных прослойкой из стекла и снабженных кончиками из нанотрубок диаметром 100 нм. Электрическое поле позволяет смыкать и размыкать нанотрубки и перемещать малые частицы. Уменьшение диаметра трубок дает возможность манипулировать с частицами в 1–2 нм, т.е. с отдельными молекулами и десятками атомов.

Исследования по заполнению трубок различными веществами показали, что углеродные нанотрубки можно рассматривать как своеобразные химические реакторы. Полученные к настоящему времени результаты уже позволяют утверждать, что химические превращения в полости трубок отличаются от реакций в обычных условиях. Отличаются от обычных и такие явления, как плавление кристаллов и кристаллизация жидкостей [592].

Идет непрерывное развитие и совершенствование методов синтеза. Описано получение трубок в гидротермальных условиях, облучением атомарным водородом смеси наноразмерных частиц графита и железа [593]. Нанохимия имеет определяющее значение в получении однородных по размерам и структуре трубок, и их синтез является одной из важнейших задач.

В настоящее время интенсивно развивается новое направление нанохимии, целью которого является синтез и использование систем, состоящих из наночастиц металлов (в основном золота и серебра) и различных биомолекул: ДНК, пептидов, олигонуклеотидов. Оптические свойства агрегатов наночастиц золота, связанных с фрагментами ДНК, включающими от 27 до 72 пар нуклеотидов, рассмотрены в работе [594]. Использовались частицы золота диаметром примерно 15 нм, модифицированные алкантиолами. Изучено влияние длины олигонуклеотидной цепи на оптические свойства получаемых агрегатов и показано, что длина цепи влияет на положение пика плазмона металла. Размеры агрегатов наночастиц определяли кинетическим методом, поскольку скорость их роста зависит от длины олигонуклеотидных цепей и расстояний между наночастицами. Из факторов, влияющих на скорость роста наноагрегатов, наиболее важными являются скорость связывания ДНК-линкеров с комплементарными ДНК на поверхности наночастиц золота ( $k_1$ ) и скорость роста агрегатов ( $k_2$ ). Линкеры — нескрученные отрезки двухцепочечной ДНК, связывающей компактно упакованные участки ДНК, стабилизированные белками и полиаминами. Оптические изменения наблюдались и при отжиге наноструктур, образуемых двумя наиболее длинными нуклеотидами-линкерами, при температурах ниже их точки плавления. Таким образом, ДНК-линкеры можно использовать для осуществления кинетического контроля роста агрегатов.

Новый метод введения биоматериалов в живые клетки предложен в работе [595]. Метод основан на электрораспылении частиц металла, несущих большой электрический заряд и имеющих высокую скорость. Если металлические частицы, поверхность которых покрыта генами, диспергировать с помощью разработанной аппаратуры, то они дезинтегрируются в жидких каплях под влиянием внешнего неоднородного поля. Получаемые при этом фрагменты гена обладают зарядом того же знака, что и частицы металла, и характеризуются высокой концентрацией. В качестве живых клеток использовали клетки фибробластов обезьян, а в качестве биоматериалов — меченные флюоресцирующим белком суспензии плазмид, а также плазмиды с частицами золота размером 5–10 нм (плазмиды — внехромосомные образования в виде замкнутых колец двухцепочечной ДНК). С помощью УФ-флюоресцентного микроскопа показано, что суспензия плазмид с золотом проникает в клетку. Особенно важно, что в клетку проникает и внедряется в ее ДНК также суспензия плазмид,

не содержащая золота. По мнению авторов работы [595], этот результат самый интересный, поскольку удалось обойтись без золота, традиционно используемого для проникновения в клетки. Отмечено, что электрораспыление открывает новые возможности для трансфекции и терапии генов.

В качестве новых контрастных материалов для магнитно-резонансных исследований в медицине предложено применять наночастицы с примесью ионов гадолиния. Такие частицы диаметром 120 нм достаточно малы и могут легко проникать в кровеносные сосуды. Они были использованы для получения изображений сердца и желудочного тракта у крыс [596].

Ведутся разработки по получению неорганических биосовместимых материалов. Одним из таких веществ является гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Осуществлен синтез кристаллов гидроксиапатита различной формы и размеров [597–599]. Авторы работы [597] частицы гидроксиапатита получали методом скоростного смешивания растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Для анализа частицы отбирали из раствора через разное время после подачи кислоты. Найдено, что при времени  $10^4$  с все частицы являются нанопластинами и имеют кристаллическую решетку гидроксиапатита. Анализ экспериментальных результатов привел к выводу о получении новой формы, названной двумерно-кристаллическим гидроксиапатитом. Синтезированное вещество оказалось высокоэффективным медицинским препаратом, стимулирующим остеогенез при имплантации в дефекты костной ткани живых организмов.

Ведутся разработки по применению биомолекул для распознавания распространенных неорганических материалов. Это можно сделать, используя принципы селективного связывания, известные в молекулярной биологии. Применение специфического связывания пептидов с различными полупроводниками для создания нанокристаллических ансамблей предложено в работе [600]. Было показано, что с помощью нанокристаллических полупроводников можно выделить определенные пептиды, так как последние с высокой специфичностью связываются с поверхностью этих полупроводников. В качестве субстратов использовали пять различных поверхностей монокристаллов полупроводников: GaAs (100), GaAs (111) (на поверхности атомы галлия), GaAs (111) (на поверхности атомы мышьяка), InP (100) и Si (100). Было обнаружено, что из большого числа случайно взятых пептидов каждый субстрат выбирается и селективно связывается с определенной аминокислотной последовательностью. Полученные нанокристаллические ансамбли были исследованы с помощью антител, меченных наночастицами золота размером 20 нм, а также мето-

дами просвечивающей и флуоресцентной микроскопии, фотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии.

Два разных подхода к созданию ансамблей биомолекул на поверхностях неорганических материалов иллюстрирует рис. 65 [601]. Развитие таких подходов является важнейшей задачей материаловедения XXI в. Значение поверхности в процессах самоорганизации биомолекул, и в частности белков, рассмотрено в обзоре [602]. Проблеме биометрики, взаимодействию биомолекул с неорганическими поверхностями и биоинженерии посвящен обзор [603].

Перспективы и проблемы синтеза двух- и трехмерных наноструктур на основе биологических принципов рассмотрены в работе [604]. По мнению ее автора, в новом столетии получит развитие стратегия синтеза сложных ансамблей из более простых. Биологические структуры могут быть использованы как поверхностные детекторы для организации связывания больших органических и неорганических блоков. Фактически это позволит применять для получения новых материалов выработанные в процессе эволюции принципы создания сложных функциональных систем.

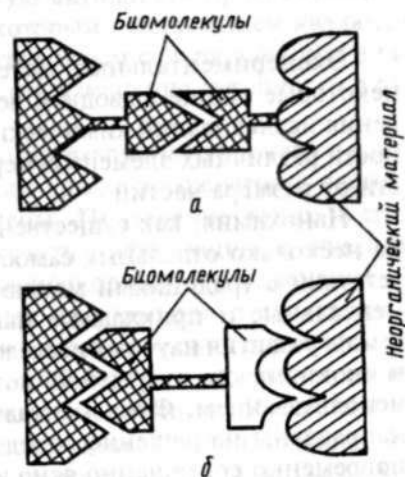


Рис. 65. Два подхода к сборке неорганических материалов в сложные структуры с использованием биомолекул: *a* — использование комплементарности двух биомолекул, *b* — использование взаимодействия биомолекулы с неорганическим материалом [601]

Экспериментальный материал позволяет сформулировать некоторые общие выводы и возможные перспективные направления исследований химических свойств и реакционной способности различных элементов периодической системы в зависимости от размера частиц.

Нанохимия, как существенная часть нанонауки, разделяется на несколько отдельных самостоятельных направлений. В соответствии с традициями можно рассматривать отдельно фундаментальные и прикладные направления. Однако современные темпы развития научных исследований практически стирают грани и сроки между открытием новых явлений и их практическим использованием. Фундаментальные исследования должны быть направлены на решение определенных практических задач. Одновременно совершенно ясно и другое: конкретные прикладные применения невозможны без серьезных и глубоких, чисто научных исследований. Возникновение и развитие нанонауки и нанохимии как ее важнейшей составляющей отвечает современному развитию естествознания [605].

Необходимо отметить еще одну особенность, связанную с развитием нанонауки и нанохимии, — их междисциплинарность. Интересы, подходы и методы исследования физики, химии, биологии, материаловедения тесно переплетаются. Успешное развитие различных направлений нанонауки в целом и нанохимии в частности в условиях подобной многоплановости предполагает организацию сотрудничества ученых разных специальностей в рамках единой общей задачи или программы. Междисциплинарность нанонауки требует изменения и совершенствования обучения и подготовки специалистов для работы в новом направлении, которое будет определять развитие естествознания в XXI в.

Возвращаясь к нанохимии, необходимо отметить, что решение многих стоящих перед ней проблем связано с использованием и развитием различных физических методов исследования. При этом для установления зависимости химических свойств от размера участвующих в реакции частиц и изменения их реакционной способности необходимы методы, которые позволяют не только определять размеры частиц, но и исследовать динамику их свойств во время химической реакции.

Полученный к настоящему времени экспериментальный материал содержит много отдельных примеров осуществления необычных химических реакций с участием атомов, кластеров, наночастиц большого числа элементов периодической системы. Однако пока практически отсутствуют работы, в которых влияние частиц разных размеров на их химическую активность прослеживалось бы в сопоставимых условиях. Некоторым исключением являются реакции частиц, получаемых многократным сепарированием в газовой фазе, когда удается проследить изменение активности в зависимости от количества атомов.

Химические реакции наночастиц различного размера в жидкой и твердой фазах в широком интервале температур в настоящее время практически не изучены. Проведение таких экспериментов даст возможность получить информацию о влиянии размера исследуемой частицы на периодичность изменения ее химической активности. Подобная информация в сочетании с квантово-химическими расчетами высокого уровня позволит сделать новый шаг от фрагментарных объяснений влияния количества атомов в частице на ее активность к созданию общей теории связи размера с химическими свойствами. Однако в настоящее время более реально рассматривать реакции в разных фазах как самостоятельные проблемы нанохимии.

На современном этапе, который отражает и традиционные переходы в развитии химии от реакций в газовой фазе к реакциям в жидкой и твердой фазах, большое значение для нанохимии имеют газофазные процессы, когда можно изучать реакции безлигандных частиц. Подобные кластеры занимают особое место в нанохимии при получении монодисперсных частиц, изучении периодичности их свойств и особенностей формирования более высоко организованных ансамблей. Безлигандные частицы — перспективный материал и для изучения их квантово-размерных свойств. Необходимо развитие новых методов синтеза безлигандных частиц металлов и установление их структуры. Такие частицы составляют основу для создания более сложных ансамблей.

Безлигандные кластеры, как правило, получают в неравновесных, метастабильных состояниях. Выяснение закономерностей синтеза таких частиц позволит целенаправленно подбирать стабилизирующие лиганды, материалы-предшественники и лиганды-спейсеры, регулирующие расстояния между отдельными кластерами. Это позволит управлять процессами самоорганизации и регулировать получение материалов с новыми свойствами, которые невозможно синтезировать общепринятыми методами.



Неравновесные метастабильные структуры стремятся к стабилизации. Реализация этого состояния осуществляется за счет образования как можно большего числа стабильных связей. Вероятно, с этим процессом и с многоэлектронностью связано возникающее при расчетах большое число минимумов свободной энергии. Развитие квантово-химических методов анализа и моделирования безлигандных кластеров является непростой задачей. Для подобных экспериментальных исследований необходима очень сложная и дорогая аппаратура, кроме того, в процессе опытов возникают трудности с определением температуры.

В жидкой фазе изучение химических свойств в зависимости от размера частиц, участвующих в реакции, только начинает развиваться. По сравнению с газовой фазой синтез наночастиц металлов в жидкой фазе относительно более прост и более дешев. В то же время целенаправленно управлять размером получаемых частиц сложно и он часто зависит от метода синтеза.

Осуществлено получение частиц металлов с диаметром от 1 до 10 нм с достаточно узким распределением по размерам. Однако, как уже отмечалось, работ по изучению влияния на химические свойства размера частиц практически нет. По нашему мнению, это связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, работы по регулированию количества атомов в частицах, синтезируемых в жидкой фазе, только начинаются. Во-вторых, и это главное, в жидкой фазе частицы металлов, как правило, состоят из металлического ядра определенных размеров и стабилизирующей лигандной оболочки. При изучении реакционной способности таких частиц с другими химическими соединениями возникает вопрос о степени раздельного влияния на активность частицы ядра и ее оболочки. Положение дополнительно осложняется тем, что размер получаемых ядер частиц металлов зависит от химической природы молекул, входящих в состав стабилизирующей оболочки. С другой стороны, от размера ядра зависят условия самоорганизации стабилизирующих молекул. Разделить влияние ядра и оболочки и выявить отмеченные выше особенности пока удается лишь в отдельных случаях.

Подходы к решению проблемы связаны с синтезом новых частиц определенного стехиометрического состава, разработкой методов получения частиц разных размеров в сопоставимых условиях, поиском новых стабилизаторов и лигандов-спейсеров. Необходима и более активная разработка квантово-химических методов оценки влияния лигандной оболочки на свойства металлического ядра.

Для реакций с участием частиц размером 1 нм, т.е. содержащих порядка 10 атомов металла, в жидкой фазе пока не удается

полностью записывать стехиометрические уравнения химических превращений. Для определения стехиометрического уравнения реакции необходимо изучить материальный баланс расхода начальных и образования конечных продуктов. Для реакции с участием частиц металла, содержащих несколько атомов, в газовой фазе также пока основная масса полученных результатов анализируется лишь путем определения относительной реакционной способности.

В нанохимии все более широкое распространение получают реакции газ-твердое тело, это каталитические и сенсорные процессы, происходящие с участием твердой фазы на поверхности кристаллической частицы в образцах, имеющих пористую структуру. Реакции в низкотемпературных конденсатах также проходят в твердой фазе, и их осуществление зависит от размера частиц или толщины пленки соконденсата. Наряду с размером частицы в реакциях с участием твердой фазы существенное влияние на процессы аккомодации, миграции и стабилизации частиц металла оказывают свойства поверхности твердого тела. Химическая природа взаимодействующих с поверхностью частиц также может изменять ее свойства, а на изменении проводимости основано применение наноразмерных оксидов металлов как сенсорных материалов.

Новое направление в нанохимии развивается при криохимическом изучении частиц металлов на поверхности. С применением низких температур разработаны методы получения высокоупорядоченных наноразмерных структур на различных органических и неорганических поверхностях и включения наночастиц металлов в органические и полимерные матрицы. Перспективы развития этого направления нанохимии рассмотрены в обзоре [606].

На поверхности наночастиц взаимодействующие с ними атомы локализуются в местах с различными координационными числами, которые обычно ниже, чем у компактных материалов. Форма осаждаемых частиц под влиянием поверхности может трансформироваться, а существующие на поверхности наночастиц различные по природе и количеству дефекты влияют на кинетику миграции, агрегацию и структуру формируемых ансамблей. Для изучения подобных явлений необходимо расширять возможности крионанохимического синтеза на различных поверхностях. Низкие температуры позволяют получать частицы размером меньше 1 нм, для применения которых необходимо расширить поиски новых высокоэффективных стабилизаторов. С использованием таких частиц могут быть получены новые катализаторы и сенсоры, антикоррозионные покрытия и защитные покрытия для

оптических устройств, новые лекарства и красители, вещества для уничтожения опасных химических и биологических соединений. Для успешного решения этих задач необходимо развивать новые высокоточные методы анализа химического состава и структуры на основе новой измерительной техники.

Использование низких температур открывает новые возможности в получении и изучении реакционной способности конденсированных пленок с включенными частицами металлов и их оксидов разных размеров. Это путь к новым хеморезистивным наносистемам. Определение зависимостей между числом атомов металла в частице на поверхности и их реакционной способностью является одной из наиболее важных проблем нанохимии.

Крайне важно развитие новых термодинамических и кинетических моделей для описания реакционной способности частиц меньше 1 нм. Размеры таких частиц можно рассматривать как термодинамические величины, выполняющие функции температуры. Высокая химическая активность наноразмерных частиц, в том числе наночастиц металлов, позволяет рассматривать такие системы как специальные химические нанореакторы, обладающие запасенной энергией, которая может реализовываться как взрывной процесс. Такие системы начинают приводить к новым реакциям, неосуществимым в обычных условиях.

Необходимо более детальное изучение стабилизации и самоорганизации атомов и небольших кластеров металлов. Экспериментальные и теоретические исследования должны четко ответить на вопросы, как происходит самоорганизация атомов. Идет ли этот процесс путем последовательного присоединения атома к предшествующей частице, или, например, тетрамер образуется при взаимодействии двух димеров и т.д.? При этом важно знать, сохраняются или изменяются, и как именно, в ансамбле частиц физико-химические свойства его индивидуальных составляющих. Установление особенностей самоассоциации и организации из небольших частиц более крупных ансамблей и сформулированные критерии таких процессов откроют новые возможности синтеза материалов с необычными свойствами. Наименее предсказуемые химические явления можно ожидать при взаимодействии наночастиц, состоящих из различных металлов.

При изучении наночастиц различных элементов в объеме или на поверхности научные проблемы тесно пересекаются с технологическими и техническими применениями таких систем. Фундаментальные исследования направлены на установление соотношений между химическими и физическими свойствами, размером и формой металлических частиц. Технические задачи связаны с

использованием наночастиц для создания новых материалов с уникальными оптическими, электрическими, магнитными, механическими, сенсорными и каталитическими свойствами.

При технологическом использовании наночастиц огромное значение имеют так называемые проблемы масштабирования. В настоящее время многие наноразмерные частицы с необычными свойствами получают в миллиграммовых или даже микрограммовых количествах. Синтез тех же соединений в больших, даже граммовых количествах приводит к другим, часто трудно воспроизводимым результатам. Как следствие, в нанохимии формируются две тенденции. Одна из них определяется получением и поиском возможных новых объектов, синтезируемых в небольших количествах. Такие объекты являются сенсорными материалами и наноэлектронными устройствами. Это направление можно назвать «самодостаточной нанохимией». Вторая тенденция — использование нанохимии в процессах получения материалов, применяемых в больших объемах. Это новые промышленные реагенты, например оксиды металлов и катализаторы на основе наночастиц металлов; это порошки, композиты, керамики, гибридные, консолидированные и другие новые наноматериалы.

В материалах, включающих маломасштабные частицы, которые получаются в неравновесных условиях, имеют место релаксационные, рекристаллизационные, гомогенизационные процессы, ведущие к изменению физико-химических и эксплуатационных свойств. Стабильность кристаллических материалов зависит от процессов, влияющих на увеличение или уменьшение размера частиц, формируемых при получении материала.

Изменение размера частиц, участвующих в различных процессах, в значительной степени определяется их химической активностью. Выяснение особенностей этих связей является одной из основных задач нанохимии и, по нашему мнению, непосредственно связано с проблемой стабильности материалов, применяемых в нанотехнологии. Развитие фундаментальных знаний в области нанохимии позволит глубже понять процессы, которые происходят в различных наноматериалах при их применении в течение длительного времени и в разных температурных режимах.

Решение стоящих перед нанохимией проблем и исследование физико-химических свойств наноразмерных частиц невозможно без разработки новых экспериментальных методов их синтеза и новых теоретических подходов к анализу результатов. Методы экстраполяции и анализ химической активности сверху — от компактной системы к наночастице — малоперспективны для нанохимии. Более перспективным представляется подход снизу — от

индивидуальных атомов и молекул, являющихся нижней границей для синтезируемых наночастиц.

При анализе активности кластеров металлов различных размеров необходимо понимать, что безлигандные частицы в вакууме и частицы, стабилизированные лигандами, — это практически разные образования.

Для частиц, получаемых в жидкой фазе или применяемых в условиях отсутствия высокого вакуума, необходим активный поиск новых стабилизаторов и спейсеров, более широкое применение естественных и синтетических органических и неорганических мезопористых носителей. Далеко не исчерпаны возможности использования мицелл, микроэмульсий и особенно дендримеров и полимеров в качестве нанореакторов.

Практически пока остается открытым вопрос о влиянии формы наночастиц металлов на их химическую активность. При этом имеется в виду не только переход от сферических частиц к стержнеобразным, что также, конечно, важно, но и активность частиц, имеющих одно и то же число атомов, но разную форму. Простейший случай — это сравнение химической активности частиц, состоящих из трех атомов, но имеющих форму треугольника или линейной цепочки. Анализ активности частиц разной формы — одна из важных задач при экспериментальном и теоретическом исследовании безлигандных кластеров.

Изучение активности наночастиц металлов в широком интервале температур позволяет получать важную информацию о совместном влиянии на активность температуры и размера. При изучении безлигандных кластеров экспериментаторы уже столкнулись с повышением активности частиц при понижении температуры. Для стабилизированных лигандами частиц также возникает задача разделения эффектов, зависящих от размера ядра и от природы лигандной оболочки.

Особое место в нанохимии принадлежит частицам, связанным с осуществлением различных биопроцессов. Важнейшая задача — разработка методов создания ансамблей, включающих биомолекулы и неорганические материалы. В осуществлении подобных процессов и решении проблем совместной организации и самоорганизации, в понимании связи между наукой о жизни и наукой о материалах нанохимия имеет ключевое значение.

Современные тенденции развития различных направлений нанонауки позволяют утверждать, что значение нанохимии в ближайшем будущем усилится, а ее вклад в науку и технологию XXI в. будет непрерывно расти.

1. *Нанотехнология* в ближайшем десятилетии / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002. 292 с.
2. *Алферов Ж.И.* // Физика и техника полупроводников. М. 1998. Т. 32. С. 3–8.
3. *Петрунин В.Ф.* // Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. научн. тр. V Всерос. конф. Екатеринбург, 2001. С. 5–11.
4. *Андреевский Р.А.* // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 5. С. 50–56.
5. *Gleiter H.* // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 1–29.
6. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
7. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 899–923.
8. *Бухтияров В.И., Слинько М.Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 167–171.
9. *Сергеев Г.Б.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 915–933.
10. *Сумм Б.Д., Иванова Н.И.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 995–1008.
11. *Nanoscale Materials in Chemistry* / Ed. K.J. Klabunde. N.Y.: John Willes and Sons Inc., 2001. 292 p.
12. *Klabunde K.J.* Free Atoms, Clusters and Nanosized Particles. San Diego etc.: Academic Press, 1994. 311 p.
13. *Сергеев Г.Б.* // Химическая физика на пороге XXI века. М.: Наука, 1996. С. 149–166.
14. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2001. Т. 42. № 5. С. 300–368.
15. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 532 p.
16. *Суздаев И.П., Буравцев Ю.В., Максимов В.К., Имшенник С.В., Новичихин С.В., Матвеев В.В., Плачинда А.С.* // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. С. 66–73.
17. *Binns C.* // Surf. Sci. Rep. 2001. V. 44. P. 1–49.
18. *Wang Z.L., Petroski J.M., Green T.C., El-Sayed M.A.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 6145–6151.
19. *Gorer S., Ganske J.A., Hemminger J.C., Penner R.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 9584–9593.
20. *Alivisatos A.P.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13226–13239.
21. *Doty R.C., Vu H., Shih C.K., Korgel B.A.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 8291–8246.
22. *Ляхно В.Д.* Кластеры в физике, химии, биологии. Ижевск, 2001. 256 с.
23. *Kreibig U.* // Z. Phys. D.: Atoms, Molecules and clusters. 1986. V. 3. P. 239–249.
24. *Губин С.П.* Химия кластеров. М.: Наука, 1987. 263 с.

25. Takeo N. Disperse Systems. Wiley-VCH, 1999. 315 p.
26. Opila R.L., Jr. *Eng J.* // *Progr. Surf. Sci.* 2002. V. 69. P. 125–163.
27. Winter B.J., Parks E.K., Riley S.J. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. P. 8618–8621.
28. Groenbeck H., Rosen A. // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 227. P. 149–149.
29. Groenbeck H., Rosen A. // *Phys. Rev.* 1996. V. B 54. P. 1549–1558.
30. Haynes C.L., Van Duyne R.P. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. N 24. P. 5599–5611.
31. Khairutdinov R.F., Serpone N. // *Progr. React. Kinet.* 1996. V. 21. P. 1–30.
32. Zhdanov V.P., Kasemo B. // *Surf. Sci. Rep.* 2000. V. 39. P. 25–104.
33. Vinod C.P., Kulkarni G.U., Rao C.N.R. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 289. P. 329–332.
34. Haberland O.D., Chung S.C., Stenek M., Rosch N.J. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 5189–5201.
35. Harbich W. // *Phylos. Mag.* 1999. V. B79. P. 1307–1311.
36. Сергеев Г.Б. // *Рос. хим. журн.* 2002. Т. 46. № 5. С. 22–29.
37. Heiz U., Schneider W.-D. // *Metal Clusters at Surface. Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry* / Ed. K.-H. Meiwes-Broer. Berlin: Springer, 2002. P. 237–273.
38. Мелихов И.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1994. № 10. С. 1710–1718.
39. Мелихов И.В. // *Неорган. материалы.* 2000. Т. 36. № 3. С. 350–359.
40. Ozin G. // *Advan. Mater.* 1992. V. 4. N 10. P. 612–649.
41. Мальцева Н.Н., Хайн В.С. Борогидрид натрия. М.: Наука, 1985. 207 с.
42. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов в водных растворах. Минск: Университетское, 1987.
43. Yonezawa T., Onoue S., Kimizuka N. // *Langmuir.* 2000. V. 16. P. 5218–5220.
44. Bronstein L.M., Chernyshov D.M., Valetsky P.M., Wilder E.A., Spon-tak R.J. // *Langmuir.* 2000. V. 16. P. 8221–8225.
45. Svergun D.I., Shtykova E.V., Kozin M.B., Volkov V.V., Dembo A.T., Shtykova E.V. (Jr.), Bronstein L.M., Platonova O.A., Yakunin A.N., Valetsky P.M., Khokhlov A.R. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 5242–5250.
46. Ershov B.G., Sukhov N.L., Janata E. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 6138–6142.
47. Ершов Б.Г. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2000. Т. 49. № 10. С. 1733–1739.
48. Henglein A. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 1206–1211.
49. Wang S., Xin H. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 5681–5685.
50. Wang Z.L. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 1153–1175.
51. Rodrigues-Sanchez L., Blanco M.L., Lopez-Quintela M.A. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 9683–9688.
52. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // *Успехи химии.* 2001. Т. 71. № 4. С. 330–344.
53. Foos E.E., Stroud R.M., Berry A.D., Snow A.W., Armistead J.P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 7114–7115.
54. Fang J., Stokes K.L., Wiemann J., Zhou W. // *Mater. Lett.* 2000. V. 42. P. 113–120.
55. Bronstein L.M., Chernyshov D.M., Timofeeva G.I., Dubrovina L.V., Valetsky P.M., Khokhlov A.R. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2000. V. 230. P. 140–149.
56. Lee M., Oh S.-G., Yi S.-C. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2000. V. 226. P. 65–70.
57. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолекуляр. соед. А.* 2000. Т. 42. № 4. С. 670–675.
58. Gubin S.P. // *Colloids & Surfaces. A.* 2002. V. 202. P. 155–163.
59. Keki S., Torok J., Deak G., Daroczi L., Zsuga M. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2000. V. 229. P. 550–553.
60. Музафаров А.М., Ребров Е.А. // *Высокомолекуляр. соед. С.* 2000. Т. 42. № 11. С. 2015–2040.
61. Grohn F., Bauer B.J., Akpalu Y.A., Jackson C.L., Amis E.J. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. P. 6042–6050.
62. Esumi K., Hosoya T., Suzuki A., Torigoe K. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2000. V. 226. P. 346–352.
63. Liu M., Yan X., Liu H., Yu W. // *React. Funct. Polym.* 2000. V. 44. P. 55–64.
64. Rollins H.W., Lin F., Johnson J., Ma J.-J., Liu J.-T., Tu M.-H., DesMarteau D.D., Sun Y.-P. // *Langmuir.* 2000. V. 16. P. 8031–8036.
65. Siiman O., Burshteyn A. // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 104. P. 9795–9810.
66. Romanovsky B.V., Gabrielov A.G. // *Mendeleev Commun.* 1991. С. 14–15.
67. Кустов А.Л., Кесслер В.Т., Романовский Б.В., Дробот Д.В. // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 85. С. ??.
68. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988. 364 с.
69. Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Сергеев В.Г. // *Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. науч. тр. V Всерос. конф. Екатеринбург, 2001. С. 133–136.*
70. Kimura K. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 11997–12002.
71. Satoh N., Hasegawa H., Tsujii K., Kimura K. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 2143–2147.
72. Takeuchi Y., Ida T., Kimura K. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 1322–1327.
73. Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В. // *Изв. АН. Сер. физ.* 1996. Т. 60. С. 43–47.
74. Карпов С.В., Басько А.А., Кошелев С.В., Слабко В.В., Попов А.К. // *Коллоид. журн.* 1997. Т. 59. С. 765–773.
75. Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. // *Высокомолекуляр. соед. Б.* 2000. Т. 42. № 6. С. 1069–1073.
76. Докучаев А.Г., Мясоедова Т.Г., Ревина А.А. // *Химия высоких энергий.* 1997. Т. 31. С. 353–357.
77. Ревина Д.А., Егорова Е.М., Каратаева А.Д. // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 10. С. 1897–1904.
78. Ершов Б.Г. // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 2. С. 103–116.
79. Ершов Б.Г. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1994. Т. 1. С. 25–29.

80. *Ершов Б.Г., Сухов Н.Л., Троицкий Д.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5 С. 820–824.
81. *Henglein A., Giersig M.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5056–5060.
82. *Henglein A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6683–6685.
83. *Hodak J.H., Henglein A., Hartland G.V.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 9954–9965.
84. *Hodak J.H., Henglein A., Hartland G.V.* // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. P. 189–197.
85. *D'Souza L., Sampath S.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 8510–8517.
86. *Mizukoshi Y., Fujimoto T., Nagata Y., Oshima R., Maeda Y.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6028–6032.
87. *Roussel J.L., Aires F.J.C.S., Sekhar B.R., Melinon P., Prevel B., Pellarin M.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5430–5435.
88. *Новакова А.А., Агладзе О.В., Тарасов Б.П.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 8. С. 1288–1292.
89. *Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Левина В.В.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 8. С. 1388–1393.
90. *Bharathi S., Fishelson N., Lev O.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 1929–1937.
91. *Галкин А.А., Костюк Б.Г., Кузнецова Н.Н., Туракулова А.О., Лунин В.В., Поляков М.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 2. С. 172–181.
92. *Galkin A.A., Kostyuk B.G., Lunin V.V., Poliakoff M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. N 15. P. 2738–2740.
93. *Галкин А.А., Туракулова А.О., Кузнецова Н.Н., Лунин В.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. Т. 42. № 5. С. 305–308.
94. *Горичев И.Г., Изотов А.Д., Илюхин О.В., Горичев А.И., Кутепов А.М.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1802–1808.
95. *Криохимия* / Под ред. М. Москвица, Г. Озина. М.: Мир, 1979. 594 с.
96. *Сергеев Г.Б., Батюк В.А.* Криохимия. М.: Химия, 1978. 296 с.
97. *Mochida K., Marishi M.* // Chem. Lett. 1984. P. 1077–1080.
98. *Benfield F.W.S., Green M.L.H., Ogden J.S., Young D.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973. P. 866–867.
99. *Siegel R.W.* // Material Science and Technology. Processing of Metals and Alloys / Ed. R.W. Cahn. Weinheim: VCH, 1991. V. 15. P. 583–614.
100. *Tohno S., Itoh M., Aono S., Takano H.* // J. Colloid and Interface Sci. 1996. V. 180. P. 574–577.
101. *Northby J.A.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. N 22. P. 10065–10077.
102. *Vongehr S., Scheidemann A.A., Wittig C., Kresin V.V.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 353. P. 89–94.
103. *Doepfner T., Diederich Th., Tiggesbaeumker J., Meiwes-Broer K.-H.* // E. Phys. J. D. 2001. V. 16. P. 13–16.
104. *Diederich Th., Tiggesbaeumker J., Meiwes-Broer K.-H.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 3263–3269.
105. *Sergeev G.B., Vatyuk V.A.* Cryochemistry. М.: Мир, 1986. 326 p.
106. *Фролов Ю.В., Пивкина А.Н., Завьялов С.А.* // Докл. АН. 2002. Т. 383. № 2. С. 227–229.
107. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 387 с.
108. *Kotov N.A., Samatov O.M.* // Nanostr. Mater. 1999. V. 12. P. 119–122.
109. *Kozhevnikov V.M., Vavsin D.A., Kouznetsov V.M., Busov V.M., Mikushkin V.M., Nikonov S.Yu., Gurevich S.A., Kolobov A.* // J. Vac. Sci. and Technol. B. 2000. V. 18. N 3. P. 1402–1405.
110. *Busman H.-G., Guenter B., Meyer U.* // Nanostr. Mater. 1999. V. 12. P. 531–537.
111. *Kim S.Y., Yu J.H., Lee J.S.* // Nanostr. Mater. 1999. V. 12. P. 471–474.
112. *Kim B.K., Lee G.G., Park H.M., Kim N.J.* // Nanostr. Mater. 1999. V. 12. P. 637–640.
113. *Суздаев И.П., Суздаев П.И.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 203–240.
114. *Pileni M.P.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 3266–3276.
115. *Pileni M.P., Gulik-Krzywicki T., Tanori J., Filankembo A., Dedily J.C.* // Langmuir. 1998. V. 14. P. 7359–7363.
116. *Bradly J.S., Tesche B., Busser W., Maase M., Reetz M.T.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 4631–4636.
117. *Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г.* // Высокомол. соед. Б. 2000. Т. 42. № 12. С. 2171–2176.
118. *Zhu J., Aruna S.T., Koltypin Y., Gedanken A.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 143–147.
119. *Zhu J., Liu S., Palchik O., Koltypin Y., Gedanken A.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 6396–6399.
120. *Mamedov A.A., Kotov N.A.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 5530–5533.
121. *Sun S., Murray C.B., Weller D., Folks L., Moser A.* // Science. 2000. V. 287. P. 1989–1992.
122. *Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A.P.* // Nature. 2000. V. 404. P. 59–61.
123. *Park S.-J., Kim S., Lee S., Khim Z.G., Char K., Hyeon T.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 8581–8582.
124. *Sastry M., Gole A., Sainkar S.R.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3553–3556.
125. *Wang Z.L., Gao R.P., Nikoobakht B., El-Sayed M.A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5417–5420.
126. *Eppler A.S., Rupprechter G., Anderson E.A., Somorjai G.A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 7286–7292.
127. *Schaub R.* Controlled deposition of mass selected silver clusters on Pt(111) surface: PhD Thesis. 2000.
128. *Экспериментальные методы химической кинетики* / Под ред. Н.М. Эмануэля, Г.Б. Сергеева. М.: Высш. школа, 1980. 375 с.
129. *Вилков Л.В., Пентин Ю.А.* Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высш. школа, 1987. 366 с.
130. *Вилков Л.В., Пентин Ю.А.* Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. М.: Высш. школа, 1989. 288 с.
131. *Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров* / Под ред. И.В. Яминского. М.: Науч. мир, 1997. 87 с.
132. *Химическая энциклопедия.* М.: Большая рос. энцикл., 1998.

133. Nanomaterials: synthesis, properties and applications / Eds. A.S. Edelstein, K.C. Cammarata. Bristol: J.N. Arrowsmith Ltd., 1998. 461 p.
134. Nanoparticles and nanostructured films / Ed. J.H. Fendler. N. Y.: Wiley-VCH, 1998.
135. *Sattler K.* // Handbook of Thin Films Materials / Ed. H.S. Nalwa. Academic Press, 2002. V. 5: Nanomaterials and Magnetic Thin Films. P. 61–97.
136. *Семенов Н.Н., Шальников А.И.* // Журн. рус. физ.-хим. о-ва. 1928. Т. 60. С. 303–308.
137. *Каргин В.А., Кабанов В.А.* // Журн. Всес. хим. о-ва им. Менделеева. 1964. Т. 9. № 6. С. 602–619.
138. *Сергеев Г.Б.* // Наука и человечество: Междунар. ежегодник 95–97. М.: Знание, 1997. С. 58–63.
139. *Сергеев Г.Б.* // Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. науч. тр. V Всерос. конф. Ч. I и II. Екатеринбург, 2001. С. 12–23.
140. *Кабанов В.А., Сергеев Г.Б., Зубов В.П., Каргин В.А.* // Высокомолекул. соед. А. 1959. Т. 1. № 12. С. 1859–1861.
141. *Sergeev G.B., Smirnov V.V., Shilina M.I., Rostovshikova T.N.* // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. 1988. V. 161. P. 101–108.
142. *Сергеев Г.Б., Кимельфельд Я.М., Смирнов В.В., Шилина М.И.* // Хим. физика. 1983. Т. 5. № 2. С. 703–705.
143. *Сергеев Г.Б., Смирнов В.В., Загорский В.В., Косолапов А.М.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 5. С. 1169–1172.
144. *Sergeev G.B., Smirnov V.V., Zagorskii V.V.* // J. Organometal. Chem. 1980. V. 201. P. 9–20.
145. *Сергеев Г.Б.* // Химия низких температур и криохимическая технология. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 107–125.
146. *Сергеев Г.Б., Загорский В.В., Бадаев Ф.З.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 2. С. 169–175.
147. *Sergeev G.B., Smirnov V.V., Badaev F.Z.* // J. Organometal. Chem. 1982. V. 224. P. 29–30.
148. *Ashby E.C., Nackashi J.* // J. Organometal. Chem. 1974. V. 72. P. 11–20.
149. *Sergeev G.B., Zagorskii V.V., Badaev F.Z.* // J. Organometal. Chem. 1983. V. 243. P. 123–129.
150. *Ivashko S.V., Zagorskii V.V., Sergeev G.B.* // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2001. V. 356. P. 443–448.
151. *Сергеев Г.Б., Смирнов В.В., Загорская О.В., Загорский В.В., Попов А.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1982. Т. 23. № 3. С. 232–236.
152. *Сергеев Г.Б., Загорская О.В., Загорский В.В., Леенсон И.А.* // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 10. С. 1384–1392.
153. *Веденев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 215 с.
154. *Сергеев Г.Б., Загорская О.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. № 4. С. 362–364.
155. *Solov'ev V.N., Policarpov E.V., Nemukhin A.V., Sergeev G.B.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 6721–6725.
156. *Сергеев Г.Б., Загорская О.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 6. С. 575–579.
157. *Boronina T., Klabunde K.J., Sergeev G.B.* // Environ. Sci. Technol. 1995. V. 24. P. 1511–1517.
158. *Boronina T.N., Lagadic I., Sergeev G.B., Klabunde K.J.* // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. P. 2614–2622.
159. *Сергеев Г.Б., Загорский В.В., Косолапов А.М.* // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 12. С. 1719–1721.
160. *Ефремов М.Ю., Комаров В.С., Сергеев Г.Б.* // Химия низких температур и криохимическая технология. М.: Изд-во МГУ, 1990. С. 114–120.
161. *Ефремов М.Ю.* Критические явления при формировании низкотемпературных реакционноспособных соконденсатов: Автореф. дис... канд. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1995.
162. *Сергеев Г.Б.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. С. 312–322.
163. *Ефремов М.Ю., Бацулин А.Ф., Сергеев Г.Б.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. С. 194–197.
164. *Ефремов М.Ю., Бацулин А.Ф., Сергеев Г.Б.* // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 8. С. 1007–1009.
165. *Efremov M.U., Batsulin A.F., Sergeev G.B.* // Mendeleev Commun. 1999. P. 7–9.
166. *Кабанов В.А., Сергеев В.Г., Луковкин Г.М., Барановский В.Ю.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 6. С. 1410–1414.
167. *Сергеев В.Г., Барановский В.Ю., Луковкин Г.М., Кабанов В.А.* // Высокомолекул. соед. Б. 1984. Т. 24. № 1. С. 65–66.
168. *Сергеев Г.Б.* // Журн. Всес. хим. о-ва им. Менделеева. 1990. Т. 35. № 5. С. 566–575.
169. *Сергеев Г.Б., Комаров В.С., Бехтерев Ф.З., Машьянов М.Н.* // Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 6. С. 673–679.
170. *Сергеев Г.Б., Комаров В.С., Звонов А.В.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 665–668.
171. *Комаров В.С., Сергеев Г.Б.* // Высокомолекул. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2147–2152.
172. *Загорский В.В., Петрухина М.А., Сергеев Г.Б., Розенберг В.И., Харитонов В.Г.* Способ получения пленочных материалов, содержащих кластеры металлов. Патент 2017547. 1994.
173. *Sergeev G., Zagorsky V., Petrukhina M.* // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. № 1. P. 31–34.
174. *Sergeev G.B., Gromchenko I.A., Petrukhina M.A., Prusov A.N., Sergeev B.M., Zagorsky V.V.* // Macromol. Symp. 1996. V. 106. P. 311–316.
175. *Sergeev G.B., Nemukhin A.V., Sergeev B.M., Shabatina T.I., Zagorskii V.V.* // Nanostr. Mater. 1999. V. 12. P. 1113–1116.
176. *Громченко И.А., Петрухина М.А., Сергеев Б.М., Сергеев Г.Б.* Способ получения органических дисперсий кластеров атомов металлов. Патент 2040321. 1992.

177. *Sergeev G., Zagorsky V., Petrukhina M., Zav'yalov S., Grigor'ev E., Trakhtenberg L.* // Anal. Comm. 1997. V. 34. P. 113–114.
178. *Сергеев Г.Б., Загорский В.В., Петрухина М.А., Завьялов С.А., Григорьев Е.И., Трахтенберг Л.И.* Чувствительный слой на аммиак. Патент 2097751. 1995.
179. *Bochenkov V.E., Stephan N., Brehmer L., Zagorskii V.V., Sergeev G.B.* // Colloids & Surfaces. A. 2002. V. 198–200. P. 911–915.
180. *Sergeev B.M., Sergeev G.B., Prusov A.N.* // Mendeleev Commun. 1998. P. 1–2.
181. *Ермилов А.Ю., Немухин А.В., Сергеев Г.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. Т. 62. № 6. С. 1169–1173.
182. *Zagorskii V.V., Ivashko S.V., Bochenkov V.E., Sergeev G.B.* // Nanostr. Mater. 1999. V. 12. P. 863–866.
183. *Zagorskii V.V., Bochenkov V.E., Ivashko S.V., Sergeev G.B.* // Mater. Sci. and Eng. C. 1999. V. 8–9. P. 329–334.
184. *Загорский В.В., Ивашко С.В., Сергеев Г.Б.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. С. 349–352.
185. *Sergeev B.M., Sergeev G.B., Kasaikin V.A., Litmanovich E.A., Prusov A.N.* // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2001. V. 356. P. 121–129.
186. *Бадаев Ф.З., Батюк В.А., Голубев А.М., Сергеев Г.Б., Степанов М.Б., Федоров В.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1119–1123.
187. *Батюк В.А., Шабатина Т.И., Боронина Т.Н., Сергеев Г.Б.* // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Кинетика и катализ. 1990. Т. 21. С. 1–120.
188. *Батюк В.А.* // Химия низких температур и криохимическая технология / Под ред. Г.Б. Сергеева. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 163–185.
189. *Батюк В.А., Шабатина Т.И., Боронина Т.Н.* // Химия низких температур и криохимическая технология / Под ред. Г.Б. Сергеева. М.: Изд-во МГУ, 1990. С. 69–79.
190. *Батюк В.А., Шабатина Т.И., Морозов Ю.Н., Сергеев Г.Б.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. С. 136–139.
191. *Vovk E.V., Shabatina T.I., Vlasov A.V., Sergeev G.B.* // Supramolec. Sci. 1997. V. 4. P. 509–514.
192. *Shabatina T.I., Vovk E.V., Ozhegova N.V., Morosov Y.N., Nemukhin A.V., Sergeev G.B.* // Mater. Sci. and Eng. C. 1999. V. 8–9. P. 53–56.
193. *Алексанян В.Т., Локшин Б.В.* Колебательные спектры р-комплексов переходных элементов. Строение молекул и химическая связь. М., 1976. 177 с.
194. *Ozhegova N.V., Shabatina T.I., Nemukhin A.V., Sergeev G.B.* // Mendeleev Commun. 1998. С. 218–220.
195. *Michlik J., Yamada D.R., Brown D.R., Kevan L.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 4213–4218.
196. *Шабатина Т.И., Тимошенко В.А., Беляев А.А., Морозов Ю.Н., Сергеев Г.Б.* // Докл. АН. 2002. Т. 387. С. 219–222.
197. *Поликарпов Е.В., Шабатина Т.И., Сергеев Г.Б., Немухин А.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 5. С. 283–285.
198. *Shabatina T.I., Vovk E.V., Morosov Y.N., Timoshenko V.A., Sergeev G.B.* // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2001. V. 356. P. 143–148.
199. *Shabatina T.I., Vovk E.V., Timoshenko V.A., Morosov Y.N., Sergeev G.B.* // Colloids and Surfaces. A. 2002. V. 198–200. P. 255–259.
200. *Шабатина Т.И.* // Жидкие кристаллы и их практ. использование. 2002. Т. 1. С. 58–64.
201. *Сергеев Г.Б., Смирнов В.В., Загорский В.В., Бадаев Ф.З., Загорская О.В.* // XII Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии: Реф. докл. и сообщ. М.: Наука, 1981. № 3. С. 112–113.
202. *Evans W.J., Coleson K.M., Engerer S.C.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 4320–4325.
203. *Evans W.J., Engerer S.C., Coleson K.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 105. P. 6672–6677.
204. *Cloke F.G.N.* // Chem. Soc. Rev. 1993. P. 17–30.
205. *Brennan J.G., Cloke F.G.N., Sameh A.A., Zalkin A.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 1668–1669.
206. *Luebcke M., Sonntag B., Niemann W., Rabe P.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 8. P. 5184–5190.
207. *Косолапов А.М., Кондаков С.Э., Сергеев Г.Б., Загорский В.В.* // Химия низких температур и криохимическая технология. М.: Изд-во МГУ, 1990. P. 127–138.
208. *Загорский В.В., Кондаков С.Э., Косолапов А.М., Сергеев Г.Б., Соловьев В.Н.* // Металлорган. химия. 1992. Т. 5. С. 533–536.
209. *Сергеев Г.Б., Загорский В.В., Гришечкина М.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 2. С. 38–42.
210. *Сергеев Г.Б., Загорский В.В., Гришечкина М.В.* // Металлорган. химия. 1988. Т. 1. № 5. С. 1187–1189.
211. *Сергеев Г.Б., Загорский В.В., Гришечкина М.В.* // Металлорган. химия. 1988. Т. 1. № 4. С. 820–825.
212. *Сергеев Г.Б., Комаров В.С., Тарханова И.Г.* // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 1. С. 209–213.
213. *Комаров В.С., Тарханова И.Г., Сергеев Г.Б.* // Химия низких температур и криохимическая технология. М.: Изд-во МГУ, 1990. С. 121–126.
214. *Shabatina T.I., Vlasov A.V., Vovk E.V., Stufkens D.J., Sergeev G.B.* // Spectrochim. Acta. Pt A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2000. V. 56. P. 2539–2543.
215. *Shabatina T.I., Vlasov A.V., Sergeev G.B.* // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2001. V. 356. P. 149–154.
216. *Власов А.В., Шабатина Т.И., Сергеев Г.Б.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. 1981–1985.
217. *Боченков В.Е., Загорский В.В., Сергеев Г.Б.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 5. С. 327–330.
218. *Bochenkov V.E., Zagorskii V.V., Sergeev G.B.* // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2001. V. 356. P. 299–309.
219. *Sergeev G.B.* // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1992. V. 211. P. 439–443.
220. *Sergeev G.B., Solov'ev V.N.* // Modern Trends in Low Temperature Chemistry. М.: Moscow Univ. Publ. House, 1994. P. 148–155.
221. *Шестаков А.Ф., Соловьев В.Н., Загорский В.В., Сергеев Г.Б.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 155–158.

222. Jensen P., Barabase A.L., Larralde H. // Nature. 1994. V. 368. P. 22–24.
223. Klotzbuecher W.E., Petrukhina M.A., Sergeev G.B. // Mendeleev Commun. 1994. P. 5–7.
224. Петрухина М.А., Клотцбюхер В.Е., Сергеев Г.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. С. 360–364.
225. Klotzbuecher W.E., Petrukhina M.A., Sergeev G.B. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 4548–4554.
226. Nemukhin A.V., Ermilov A.Yu., Petrukhina M.A., Klotzbuecher W.E., Smets J. // Spectrochim. Acta. Pt A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1997. V. 53. P. 1803–1812.
227. Solov'ev V.N., Sergeev G.B., Nemukhin A.V., Burt S.K., Topol I.A. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. N 46. P. 8625–8630.
228. Bare W.D., Andrews L. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. N 29. P. 7293–7301.
229. Sergeev G.B., Shabatina T.I., Solov'ev V.N., Nemukhin A.V. // Spectrochim. Acta. Pt A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2000. V. 56. P. 2527–2537.
230. Polikarpov E.V., Granovsky A.A., Nemukhin A.V. // Mendeleev Commun. 2001. P. 150–151.
231. Тулегенов А.Н., Соловьев В.Н., Сергеев Г.Б. // Научная сессия МИФИ: сб. науч. тр. М., 2002. Т. 9. С. 203–204.
232. Mikhalev S.P., Solov'ev V.N., Sergeev G.B. // Intern. Conf. on Low-Temperature chem. Keuruu, 2002. P. 100–101.
233. Chase M.W. // NIST-JANAF. Thermochem. Tables / J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 9. 1954 p.
234. Соловьев В.Н. Криореакции атомов и кластеров магния и самария с малыми молекулами: Автореф. дис... канд. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1999. 24 с.
235. Кирюхин М.В. // Синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбонатовых кислот: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2002.
236. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 308–314.
237. Sergeev B.M., Kiryukhin M.V., Prusov A.N. // Mendeleev Commun. 2001. P. 68–70.
238. Granovsky A.A. <http://lcc.chem.msu.ru/gran/gamess.html>.
239. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus V., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.
240. Колюхов С.С., Поликарпов Е.В., Немухин А.В. // Хим. физика. 1999. Т. 18. С. 67–70.
241. Henglein A., Holzwarth A., Janata J. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 1429–1434.
242. Larsson S., Ruykkö P. // Chem. Phys. 1986. V. 101. P. 355–369.
243. Немухин А.В., Григоренко Б.Л., Сергеев Г.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. № 4. С. 379–382.
244. Grigorenko B.L., Nemukhin A.V., Sergeev G.B., Stepanyuk V.S., Szasz A. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 18666–18669.
245. Nemukhin A.V., Grigorenko B.L., Sergeev G.B. // Canad. J. Phys. 1994. V. 72. P. 909–912.
246. Hofmann M., Leutwyler S., Schulze W. // Chem. Phys. 1979. V. 40. P. 145–152.
247. Gordon M.S., Freitag M.A., Bandyopadhyay P. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 293–307.
248. Nemukhin A.V., Grigorenko B.L. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 233. P. 627–631.
249. Зейналов Р.А., Блинов Л.М., Гребенкин М.Ф., Островский Б.И., Саудахметов М.А. // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 185–194.
250. Сергеев Г.Б., Смирнов В.В. Молекулярное галогенирование олефинов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 240 с.
251. Hawker P.N., Timms P.L. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 1123–1126.
252. Garland D.A., Lindsay D.M. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 2813–2816.
253. Howard J.A., Sutcliffe R., Mile B. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 112. P. 84–86.
254. Wang Y., George T.F., Lindsay D.M., Beri A.C. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 3493–3499.
255. Lindsay D.M., Wang Y., George T.F. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 1685–1689.
256. Carrol S.J., Pratontep S., Strein M., Palmer R.E. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 7723–7727.
257. McCaffrey J.G., Ozin G.A. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 10354–10365.
258. Knight L.B., Ebener M.A. // J. Molec. Spec. 1976. V. 61. P. 412–422.
259. Miller J.C., Aalf B.S., Andrews L. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 2478–2487.
260. Duley W.W., Graham W.R.M. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 2527–2532.
261. Francis J.E., Webber S.E. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 5879–5886.
262. Каргин В.А., Фодиман Е.В. // Журн. физ. химии. 1934. Т. 5. С. 423–428.
263. Skill P.S., Girard J.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 5518–5519.
264. Grinhard reagents. New developments / Ed. H.G. Richey. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2000. 418 p.
265. Tjurina L.A., Smirnov V.V., Barkovskii G.B., Nikolaev E.N., Esipov S.E., Beletskaya I.P. // Organometallics. 2001. V. 20. P. 2449–2450.
266. McCaffrey J.G., Parnis J.M., Ozin G.A., Breckenridge W.H. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4945–4950.
267. McCaffrey J.G., Ozin G.A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 1844–1857.
268. Greene T.M., Lanziera D.V., Andrews L. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 6097–6104.
269. Thompson C.A., Andrews L. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 10242–10249.
270. Andrews L., Ynstein J. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 12700–12704.
271. Imizi Y., Klabunde K.J. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 3602–3605.
272. Klabunde K.J., Whittee E. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6529–6534.



273. *Jasien P.G., Dykstra C.E.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 2089–2090.
274. *Jasien P.G., Dykstra C.E.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 1891–1895.
275. *Li W., Yang Sh.* // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. P. 825–840.
276. *Watanake H., Iwata S., Hashimoto K., Misaizu F., Fuke K.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 755–763.
277. *Sun N., Klabunde K.J.* // *J. Catal.* 1999. V. 185. P. 506–512.
278. *Sun N., Klabunde K.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 5587–5588.
279. *Russel G.A., Brown H.C.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. V. 77. P. 4578–4582.
280. *Stark J.V., Park D.G., Lagadic I., Klabunde K.J.* // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 1904–1912.
281. *Stark J.V., Klabunde K.J.* // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 1913–1918.
282. *Khaleel A., Kapoor P.N., Klabunde K.J.* // *Nanostr. Mater.* 1999. V. 11. P. 459–468.
283. *Kohn A., Weigend F., Ahrichs R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 711–719.
284. *Bauschlicher C.W. (Ir.), Partridge H.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 300. P. 364–368.
285. *Ehlers A.W., van Klink G.P.M., van Eis M.J., Bickelhaupt F., Nederkoorn P.H.J., Lammerstma K.* // *J. Molec. Model.* 2000. V. 6. P. 186–194.
286. *Mascetti J., Tranquille M.* // *J. Phys. Chem.* 1998. V. 92. P. 2177–2184.
287. *Cloke F.G.N., Gibson V.C., Green M.L.H., Mtetwa V.S.B., Prout K.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988. P. 2227–2229.
288. *Arnold P.* Ph.D. Thesis. Brighton, 1997.
289. *Brown P.R., Cloke F.G.N., Green M.L.H., Tovey R.C.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982. P. 519–520.
290. *Van Zee R.J., Baumann C.A., Jr., Weltner W.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 3912–3920.
291. *El-Sayed M.A.* // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 3898–3906.
292. *Berces A., Hackett P.A., Lian L., Mitchell S.A., Rayner D.M.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. P. 5476–5490.
293. *Mitchell S.A., Lian L., Rayner D.M., Haskeff P.A.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 5539–5544.
294. *Whetten R.L., Zakin M.R., Cox D.M., Trevor D.J., Kaldor A.* // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. P. 1697–1703.
295. *Elkind J.L., Weiss F.D., Alford J.M., Laaksonen R.J., Smalley R.E.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 5215–5224.
296. *Morse M.D., Gensic M.E., Heath J.R., Smalley R.E.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 83. P. 2293–2304.
297. *Hamrick Y.M., Morse M.D.* // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 6494–6501.
298. *Zakin M.R., Briekman R.O., Cox D.M., Kaldor A.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 3555–3560.
299. *Nayak S.K., Rao B.K., Khanna S.N., Jena P.* // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 259. P. 588–592.
300. *Kietzmann H., Morenzin J., Bechthold P.S., Gantefor G., Eberhardt W.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 2275–2278.
301. *Athanassenas K., Kreisle D., Collings B.A., Rayner D.M., Hackett P.A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 213. P. 105–110.
302. *Holmgren L., Andersson M., Rosen A.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 3232–3239.
303. *Holmgren L., Rosen A.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 2629–2636.
304. *Zemski K.A., Justes D.R., Castleman A.W. (Jr.)* // *J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 105. P. 10237–10245.
305. *Lan J.T., Achleither A., Wurth W.* // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 317. P. 269–275.
306. *Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Столяров И.П., Лихолобов В.А., Чувилин А.Л., Зайковский В.И., Кочубей Д.И., Тимофеева Г.И., Зама-раев К.И., Мусеев И.И.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. С. 896–899.
307. *Volokitin Y., Sinzig J., Schmid G., de Jongh L.J., Vargaftik M.N., Moiseev I.I.* // *Nature.* 1996. V. 384. P. 621–623.
308. *Бульенков Н.А., Тытик Д.Л.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. Т. 1. С. 1–19.
309. *Locke S.A., Shevlin P.B.* // *Organometallics.* 1984. V. 3. P. 217–222.
310. *Gardenas G., Shelvin P.B.* // *J. Organ. Chem.* 1984. V. 49. P. 4726–4728.
311. *Berry A.D.* // *Organometallics.* 1983. V. 2. P. 895–898.
312. *Rohlfing E.A., Cox D.M., Kaldor A.* // *Bull. Amer. Phys. Soc.* 1983. P. 28–31.
313. *Rohlfing E.A., Cox D.M., Kaldor A.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 4497–4502.
314. *Knickelbein M., Yang S., Riley S.J.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. P. 94–104.
315. *Richtsmeier M., Parks E.K., Lin K., Pobo L.G., Riley S.J.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 3659–3665.
316. *Parks E.K., Nilman G.S., Pobo L.G., Riley S.J.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 6260–6272.
317. *Parks E.K., Weiller B.N., Bechthold P.S., Hoffman W.F., Nilman G.S., Pobo L.G., Riley S.J.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 1622–1632.
318. *Whetten R.L., Cox D.M., Trevor D.J., Kaldor A.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 566–569.
319. *Zakin M.R., Brickman R.O., Cox D.M., Kaldor A.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 6605–6610.
320. *Nayak S.K., Khanna S.N., Rao B.K., Jena P.* // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101. P. 1072–1080.
321. *Billas I.M.L., Chatelain A., de Heer W.A.* // *Science/* 1994. V. 265. P. 353–359.
322. *Fayet P., McGlinchey M.J., Woeste L.H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 1733–1738.
323. *Cox D.M., Reichman K.C., Trevor D.J., Kaldor A.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 111–119.
324. *Fayet P., Kaldor A., Cox D.M.* // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 92. P. 254–261.
325. *Blomberg M.R.A., Siegbahn P.E.M., Svensson M.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 5783–5789.
326. *Trevor D.J., Cox D.M., Kaldor A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 3742–3749.

327. *Trevor D.J., Whetten R.L., Cox D.M., Kaldor A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 518–519.
328. *Klabunde K.J., Jeong G.H., Olsen A.W.* // *Selective Hydrocarbon Activation: Principles and Progress.* N. Y.: VCH, 1990. P. 433–445.
329. *Tan B., Klabunde K.J., Sherwood P.M.A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 855–861.
330. *Klabunde K.J., Li Y.X., Tan B.J.* // *Chem. Mater.* 1991. V. 3. P. 30–39.
331. *Ozin G.A., McCaffrey J.G.* // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22. P. 1397–1399.
332. *Ozin G.A., McIntosh D.F., Mitchell S.A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 1574–1575.
333. *Ozin G.A., McCaffrey J.G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 7351–7352.
334. *Kafafi Z.H., Hange R.H., Fredin L., Billups W.E., Margrave J.L.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983. P. 1230–1232.
335. *Ball D.W., Kafafi Z.H., Hange R.H., Margrave J.L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 6621–6626.
336. *Chang S.C., Hange R.H., Kafafi Z.H., Margrave J.L., Billups W.E.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 7975–7980.
337. *Chang S.C., Kafafi Z.H., Hange R.H., Margrave J.L.* // *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. P. 4373–4377.
338. *Kline E.S., Kafafi Z.H., Hange R.H., Margrave J.L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 7559–7562.
339. *Kline E.S., Kafafi Z.H., Hange R.H., Margrave J.L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 2402–2409.
340. *Simons L.H., Lagowski J.J.* // *J. Organometal. Chem.* 1983. V. 249. P. 195–203.
341. *Schneider J.J., Goddard R., Kruger C.* // *Organometallics.* 1991. V. 10. P. 665–670.
342. *Fan H.-J., Lin C.-W., Liao M.-S.* // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 273. P. 353–359.
343. *Andrews M.P., Ozin G.A.* // *Chem. Mater.* 1989. V. 1. P. 174–187.
344. *Glavee G.N., Easom K., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C., Sorensen C.M.* // *Chem. Mater.* 1992. V. 4. P. 1360–1363.
345. *Harbich W., Fedrigo S., Buttet J., Lindsay D.M.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 8104–8108.
346. *Balbuena P.B., Derosa P.A., Seminario M.J.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 2830–2840.
347. *Musolino V., Selloni A., Car R.* // *Surf. Sci.* 1998. V. 402–404. P. 413–417.
348. *Nigren M.A., Siegbahn P.E.M., Jin C., Guo T., Smalley R.E.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 6181–6184.
349. *Lin S.T., Frenklin M.T., Klabunde K.J.* // *Langmuir.* 1986. V. 2. P. 259–260.
350. *Chang S.C., Kafafi Z.H., Hange R.H., Binns C., Margrave J.L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 4508–4513.
351. *Cartland H.E., Pimentel G.C.* // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 8021–8025.
352. *Cartland H.E., Pimentel G.C.* // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 536–540.
353. *Howard J.A., Joly H.A., Mile B.* // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 1275–1281.
354. *Kasai P.H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 3069–3075.
355. *Kasai P.H., McLeod D. (Jr.), Watanabe T.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 179–190.
356. *Howard J.A., Joly H.A., Mile B.* // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 6627–6631.
357. *Kasai P.H.* // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 2161–2165.
358. *Hagen J., Socaciu L.D., Elijazfer M., Heiz U., Bernhard T.M., Woeste L.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 1707–1709.
359. *Wallace W.T., Whetten R.L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 7499–7505.
360. *Юрков Г.Ю., Козинкин А.В., Недосейкина Т.И., Шуваев А.Т., Власенко В.Г., Губин С.П., Кособудский И.Д.* // *Неорганические материалы.* 2001. Т. 37. № 10. С. 1175–1179.
361. *Воронцов П.С., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Завьялова Л.М., Ростовщикова Т.Н., Загорская О.В.* // *Хим. физика.* 2002. Т. 21. № 2. С. 45–49.
362. *Федущак Т.А., Ильин А.П., Писарева С.И., Шиян Л.Н.* // *Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. науч. тр. V Всерос. конф. Ч. 2.* Екатеринбург, 2001. С. 225–230.
363. *Федущак Т.А., Ильин А.П.* // *Журн. прикл. химии.* 2002. Т. 75. № 3. С. 359–363.
364. *Taylor K.J., Pettiette C.L., Craycraft M.J., Chesnovsky O., Smalley R.E.* // *Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 152. P. 347–352.
365. *Gantefor G., Eberhardt W.* // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 217. P. 600–604.
366. *Dolgounitcheva, O.Zakrewski, V.G.Ortiz, J.V.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. P. 10762–10765.
367. *Rao B.K., Jena P.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. P. 1890–1904.
368. *Li X., Wang L.S., Boldyrev A.I., Simons J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 6033–6038.
369. *Boldyrev A.I., Simons J., Li X., Wang L.S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 7681–7687.
370. *Geske G.D., Boldyrev A.I., Li X., Wang L.S.* // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 5130–5133.
371. *Jarrold M.F., Bower J.E.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. P. 5728–5738.
372. *Jarrold M.F., Bower J.E.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 70–78.
373. *Fuke K., Nonose S., Kukuchi N., Kaya K.* // *Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 147. P. 479–483.
374. *Rohlfing E.A., Cox D.M., Petrovic-Luton R., Kaldor A.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 6227–6231.
375. *Tacke M., Schnoekel H.* // *Inorg. Chem.* 1989. V. 28. P. 2895–2896.
376. *Dohmeier C., Mattes R., Schnoekel H.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990. P. 358–359.
377. *Tacke M., Kreinkamp H., Plaggenborg L., Schnoekel H.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991. V. 604. P. 35–40.

378. *Van Zee R.J., Li S., Jr. Weltner W.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 4335–4338.
379. *Yamada I.* // Appl. Surf. Sci. 1989. V. 43. P. 23–27.
380. *Cox D.M., Trevor D.J., Whetten R.L., Kaldor A.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 421–429.
381. *Saillard J.-Y., Hoffmann R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 2006–2026.
382. *Кусков М.Л.* Синтез и изучение химико-физических свойств поверхности ультрадисперсных частиц Al: Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. М., 2000. 23 с.
383. *Ген М.Я., Зискин М.С., Петров Ю.Н.* // Докл. АН СССР. 1959. Т. 127. С. 366–368.
384. *Ген М.Я., Миллер А.В.* // Поверхность, физика, химия, механика. 1983. Т. 2. С. 150–154.
385. *Жигач А.Н., Лейпуновский И.О., Кусков М.Л., Вержбицкая Т.М.* // Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. науч. тр. V Всерос. конф. Ч. 2. Екатеринбург, 2001. С. 39–47.
386. *Hartmann A., Weil K.G.* // High Temp. Sci. 1990. V. 27. P. 31–35.
387. *Hartmann A., Weil K.G.* // Z. Phys. D: At. Mol. Clusters. 1989. V. 12. P. 11–15.
388. *Hartmann A., Poth L., Weil K.G.* // High Temp. Sci. 1991. V. 31. P. 121–124.
389. *Pinnen K.-D., Kolenbrander K.D., De Santolo A.M., Mandich M.L.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 4088–4101.
390. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. 344 с.
391. *Fullam S., Rao S.N., Fitzmaurice D.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6164–6173.
392. *Kumar A., Mandale A.B., Sastry M.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 6921–6926.
393. *Zheng J., Zhu Z., Chen H., Liu Z.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 4409–4412.
394. *Hostetler M.J., Wingate J.E., Zhong C.-J., Harris J.E., Vachet R.W., Clark M.R., Londono J.D., Green S.J., Stokes J.J., Wgnall G.D., Glish G.L., Porter M.D., Evans N.D., Murray R.W.* // Langmuir. 1998. V. 14. P. 17–30.
395. *Adachi E.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 6460–6463.
396. *Boal A.K., Ilhan F., DeRouchey J.E., Thurn-Albrecht T., Russel P., Rotello V.M.* // Nature. 2000. V. 404. P. 746–748.
397. *Nikoobakht B., Wang Z.L., El-Sayed M.A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 8635–8640.
398. *Wang Y., Ren J., Deng K., Gui L., Tang Y.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1622–1627.
399. *Link S., Wang Z.L., El-Sayed M.A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 7867–7870.
400. *Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6152–6163.
401. *Chen S.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 663–667.
402. *Chen S.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 7420–7421.
403. *Maya L., Muralidharan G., Thundat T.G., Kenik E.A.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 9151–9154.
404. *Velev O.D., Kaler E.W.* // Adv. Mater. 2000. V. 12. P. 531–534.
405. *Tessier P.M., Velev O.D., Kalambur A.T., Rabolt J.F., Lenhoff A.M., Kaler E.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 9554–9555.
406. *Fukushima H., Seki S., Nishikawa T., Takiguchi H., Tamada K., Abe K., Colorado R.J., Graupe M., Shmakova O.E., Lee T.R.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 7417–7423.
407. *Motte L., Lacaze E., Maillard M., Pileni M.P.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3803–3812.
408. *Kang J.F., Zaccaro J., Ulman A., Myerson A.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3791–3796.
409. *Kaluzhny G., Vaskevich A., Ashkenasy G., Shanzer A., Rubinshtein I.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 8238–8248.
410. *Andre P., Filankembo A., Lisiecki I., Petit C., Gulik-Krzywicki T., Ninham B.W., Pileni M.-P.* // Adv. Mater. 2000. V. 12. P. 119–123.
411. *Filankembo A., Pileni M.-P.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5865–5868.
412. *Chen S., Templeton A.C., Murray R.W.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3543–3548.
413. *Ortman B.J., Hange R.H., Margrave J.L., Kafafi Z.H.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 7973–7977.
414. *Van Zee R.J., Smith G.R., Jr. Weltner W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 609–610.
415. *McElvany S.W.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 2063–2075.
416. *Alford J.M., Laaksonen R.T., Smalley R.E.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 2618–2630.
417. *Jarrold M.F., Ijiri Y., Ray U.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 3607–3618.
418. *Ray U., Jarrold M.F.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 2631–2639.
419. *Jarrold M.F., Ray U., Creegan K.M.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 224–229.
420. *Соколов В.И., Станкевич И.В.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. С. 455–473.
421. *Matsuzawa N., Dixon D.A., Fukunaga T.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7594–7604.
422. *Tuinman A.A., Mukherjee P., Adcock J.L., Hettich R.L., Compton R.N.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7584–7589.
423. *Болталини О.В., Галева Н.А.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307–329.
424. *Olah G.A., Busci I., Lambert C., Aniszfeld R., Trivedi N.J., Sensharma D.K., Prakash G.K.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 9387–9388.
425. *Loy D.A., Assink R.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 3977–3978.
426. *Curl R.F., Smalley R.E.* // Science. 1988. V. 242. P. 1017–1020.
427. *Chai Y., Guo T., Jin C., Haufler R.E., Chibante P.F., Fure J., Wang L., Alford J.M., Smalley R.E.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 7564–7568.

428. Yannoi C.S., Hoinkis M., de Vries M.S., Bethune D.S., Salem J.R., Crowder M.S., Johnson R.D. // *Science*. 1992. V. 256. P. 1191–1193.
429. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H.G., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R. // *Nature*. 1991. V. 350. P. 600–602.
430. Holczer K., Klein O., Huang S.M., Kaner R.B., Fu K.J., Whetten R.L., Diederich F. // *Science*. 1991. V. 252. P. 1154–1157.
431. Tankigaki K., Ebbesen T.W., Saito S., Mizuki J., Tsai J.S., Kubo Y., Kuroshima S. // *Nature*. 1991. V. 352. P. 222–224.
432. Hadden R.C., Kochanski G.P., Hebard A.F., Fiory A.T., Morris R.C. // *Science*. 1992. V. 258. P. 1636–1638.
433. Wertheim G.K., Buchanan D.N.E., Rowe J.E. // *Science*. 1992. V. 258. P. 1639–1641.
434. Бланк В.Д., Буга С.Г., Дубицкий Г.А. // *Физика и техника высоких давлений*. 2000. Т. 10. С. 127–131.
435. Iijima S. // *Nature*. 1991. V. 354. P. 56–58.
436. Service R.F. // *Science*. 1998. V. 281. P. 940–943.
437. Елецкий А.В. // *Успехи физ. наук*. 1997. Т. 167. С. 945–961.
438. Ивановский А.Л. // *Успехи химии*. 1999. Т. 68. № 2. С. 119–135.
439. Раков Э.Г. // *Журн. неорган. химии*. 1999. Т. 44. № 11. С. 1827–1840.
440. Раков Э.Г. // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 1. С. 41–59.
441. Liu B., Wagberg T., Olsson E., Yang R., Li H., Zhang S., Yang H., Zou G., Sundqvist B. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 320. P. 365–372.
442. Yuan L., Saito K., Pan C., Williams F.A., Gordon A.S. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 340. P. 237–241.
443. Mayne M., Grobert N., Kumalakaran R., Ruehle M., Kroto H.W., Walton D.R.M. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 338. P. 101–107.
444. Cook J., Sloan J., Green M.L.H. // *Chem. Ind.* 1996. P. 600–601.
445. Smalley R.E., Yakobson B.I. // *Solid State Commun.* 1998. V. 107. P. 597–606.
446. Раков Э.Г. // *Успехи химии*. 2001. Т. 70. С. 934–973.
447. Dai H. // *Surf. Sci.* 2002. V. 500. P. 218–241.
448. Hernandez E., Ordejon P., Boustani I., Rubio A., Alonso J.A. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 3814–3821.
449. Smith B.W., Monthieux M., Luzzi D.E. // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 315. P. 31–36.
450. Smith B.W., Monthieux M., Luzzi D.E. // *Nature*. 1998. V. 396. P. 323–324.
451. Duesberg G.S., Muster J., Byrne H.J., Roth S., Burghard M. // *Appl. Phys. A.* 1999. V. 69. P. 269–274.
452. Ajayan P.M., Stephan O., Redlich Ph., Colliex C. // *Nature*. 1995. V. 375. P. 564–566.
453. Meyer R.R., Sloan J., Dunin-Borkovski R.E., Kirkland A.I., Novotny M.C., Bailey S.R., Hutchison J.L., Green M.L.H. // *Science*. 2000. V. 289. P. 1324–1326.
454. Sloan J., Novotny M.C., Bailey S.R., Brown G., Xu C., Williams V.C., Friedrichs S., Flahaut E., Callender R.C., York A.P.E., Coleman K.S., Green M.L.H., Dunin-Borkovski R.E., Hutchison J.L. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 329. P. 61–65.
455. Cook J., Sloan J., Green M.L.H. // *Fullerene Sci. Technol.* 1997. V. 5. P. 695–704.
456. Sinha A.K., Hwang D.W., Hwang L.-P. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 332. P. 455–460.
457. Nagasawa S., Yudasaka M., Hirahara K., Ichihashi T., Iijima S. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 328. P. 374–380.
458. Kuznetsova A., Mawhiney D.B., Naumenko V., Yates Jr J.T., Liu J., Smalley R.E. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 321. P. 292–296.
459. Wong S.S., Wooley A.T., Joselevich E., Lieber C.M. // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 306. P. 219–225.
460. Okotrub A.V., Yudanov N.F., Chuvilin A.V., Asanov I.P., Shubin Yu.V., Bulusheva L.G., Gusel'nikov A.V., Fyodorov I.S. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 322. P. 231–236.
461. Chen P., Wu X., Lin J., Tan K.L. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 4559–4561.
462. Rao A.M., Ecklund P.C., Bandow S., Thess A., Smalley R.E. // *Nature*. 1997. V. 388. P. 257–259.
463. Lee R.S., Kim H.J., Fisher J.E., Thess A., Smalley R.E. // *Nature*. 1997. V. 388. P. 255–257.
464. Hsu W.K., Li W.Z., Zhu Y.Q., Grobert N., Terrones M., Terrones H., Yao N., Zhang J.P., Firth S., Clark R.J.H., Cheetman A.K., Hare J.P., Kroto H.W., Walton D.R.M. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 317. P. 77–82.
465. Inoue S., Ichikuni N., Suzuki T., Uematsu T., Kaneko T. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 4689–4692.
466. Sen R., Eswaramoorthy M., Rao C.N.R. // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 304. P. 207–210.
467. Moskovits M., Hulse J.E. // *J. Chem. Soc. Far.* 1977. V. 11. P. 471–484.
468. Kuendig E.P., Moscovits M., Ozin G.A. // *Canad. J. Chem.* 1972. V. 50. P. 3587–.
469. Hulse J.E., Moskovits M. // *Surf. Sci.* 1976. V. 57. P. 125–142.
470. Buffat Ph., Borel J.-P. // *Phys. Rev. A.* 1976. V. 13. P. 2287–2298.
471. Takagi M. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1954. V. 9. P. 3559–3565.
472. Haruta M. // *Catal. Today.* 1997. V. 36. P. 153–166.
473. Суздаев И.П., Буравцев В.Н., Имшенник В.К., Новичихин С.В. // *Хим. физика*. 1993. Т. 12. С. 555–566.
474. Суздаев И.П., Имшенник В.К., Матвеев В.В. // *Неорган. материалы*. 1995. Т. 31. № 6. С. 807–810.
475. Efremov M.Yu., Schiettekatte F., Zhang M., Olson E.A., Kwan A.T., Berry R.S., Allen L.H. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 58. N 17. P. 3560–3563.
476. Lindemann F.A. // *Phys. Z.* 1910. V. 11. P. 609–613.
477. Shi F.G. // *J. Mater. Res.* 1994. V. 9. P. 1307–1313.
478. Matveev A.V., Neyman K.M., Pacchioni G., Rosch N. // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 299. P. 603–612.
479. Freund H.-J. // *Surf. Sci.* 2002. V. 500. P. 271–299.

480. Barreteau C., Spanjaard D., Desjonqueres M.C. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 9721–9731.
481. Silva E.Z., Antonelli A. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 17057–17060.
482. Freund H.J., Klimenkov M., Nepijko S., Kuhlenbeck H., Baeumer M., Schloegl R. // Surf. Sci. 1997. V. 391. P. 27–36.
483. Nepijko S.A., Klimenkov M., Kuhlenbeck H., Zemlyanov D., Herein D., Schloegl R., Freund H.J. // Surf. Sci. 1998. V. 412–413. P. 192–195.
484. Nepijko S.A., Klimenkov M., Adelt M., Kuhlenbeck H., Schloegl R., Freund H.J. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 5309–5313.
485. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 2. С. 159–179.
486. Лидоренко Н.С., Чижики С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Кузлин Р.Н. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 5. С. 1114–1116.
487. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307–329.
488. Eberhardt W. // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 242–270.
489. Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. науч. тр. V Всерос. конф. Ч. 1, 2. Екатеринбург, 2001.
490. Российский химический журнал. 2002. Т. 46. № 5. С. 3–98.
491. Zarur A.J., Ying J.Y. // Nature. 2000. V. 403. P. 65–67.
492. McCarty J.G. // Nature. 2000. V. 403. P. 35–36.
493. Spiro M., De Jesus D.M. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 2464–2468.
494. De Jesus D.M., Spiro M. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 4896–4900.
495. Tu W., Liu H., Liew K.Y. // J. Colloid and Interface Sci. 2000. V. 229. P. 453–461.
496. Liu J., Shin Y., Nie Z., Chang J.H., Wang L.-Q., Fryxell G.E., Samuels W.D., Exarhos G.J. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 8328–8339.
497. Fagherazzi G., Canton P., Riello P., Pinna F., Pernicone N. // Catal. Lett. 2000. V. 64. P. 119–124.
498. Fagherazzi G., Canton P., Riello P., Pernicone N., Pinna F., Battagliarin M. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 4539–4546.
499. Wang L., Rocci-Lane M., Brazis P., Kannewurf C.R., Kim Y.-I., Lee W., Choy J.-H., Kanatzidis M.G. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 6629–6640.
500. Maye M.M., Lou Y., Zhong C.-J. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 7520–7523.
501. Maye M.M., Zheng M., Leibowitz F.L., Ly N.K., Zhong C.-J. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 490–497.
502. Maye M.M., Zhong C.-J. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 1895–1901.
503. Chen C.-W., Tano D., Akashi M. // J. Colloid and Interface Sci. 2000. V. 225. P. 349–358.
504. Del Angel P., Dominguez J.M., Del Angel G., Montoya J.A., Lamy-Pitara E., Labruquere S., Barbier J. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 7210–7223.
505. Mohamed M.M., Salama T.M., Ichikawa M. // J. Colloid and Interface Sci. 2000. V. 224. P. 366–371.
506. Ruppachter G., Eppler A.S., Avoyan A., Somorjai G.A. // Stud. Surf. Sci. Catal. A. 2000. V. 130. P. 215–220.
507. Eppler A.S. // Top. Catal. B. 2000. P. 33–41.
508. Загорская О.В., Zufman В.Ю., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Губин С.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 5. С. 854–857.
509. Tada H., Teranishi K., Inubushi Y., Ito S. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3304–3309.
510. Wilcoxon J.P. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 7334–7343.
511. Паренаго О.П., Бакулин В.Н., Кузьмин Г.Н., Суслев А.Ю., Веденева Л.Н. // Докл. АН. 2002. Т. 383. № 1. С. 84–86.
512. Мюллер А., Рой С. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 12. С. 1107–1119.
513. Blackledge C., Engebreston D.A., McDonald J.D. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 8317–8323.
514. Hong S., Mirkin C. // Science. 2000. V. 288. P. 1808–1811.
515. Bonnemant H., Richards R.M. // Europ. J. Inorg. Chem. 2001. P. 2455–2480.
516. Heiz U., Vanolli F., Sanchez A., Schneider W.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 9668–9671.
517. Heiz U., Sanchez A., Abbet S., Schneider W.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 3214–3217.
518. Rumpf F., Poppa H., Boudart M. // Langmuir. 1988. V. 4. P. 722–728.
519. Becker C., Henry C.R. // Surf. Sci. 1996. V. 352–354. P. 457–462.
520. Piccolo L., Becker C., Henry C.R. // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 164. P. 156–162.
521. Heiz U., Sanchez A., Abbet S., Schneider W.D. // Chemical Physics. 2000. V. 262. P. 189–200.
522. Abbet S., Sanchez A., Heiz U., Schneider W.D., Ferrari A.M., Pacchioni G., Rosch N. // Surf. Sci. 2000. V. 454. P. 984–989.
523. Abbet S., Heiz U., Ferrari A.M., Giordano L., Di Valentin C., Pacchioni G. // Thin Solid Films. 2001. V. 400. N 1–2. P. 37–42.
524. Heiz U., Schneider W.D. // J. Phys. D: Applied Physics. 2000. V. 33. P. R85–R102.
525. Ferrari A.M., Giordano L., Rosch N., Heiz U., Abbet S., Sanchez A., Pacchioni G. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 10612–10617.
526. Schmid G., Maihack V., Lantermann F., Peshel S. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1996. P. 589–596.
527. Carnes C.L., Klabunde K.J. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3764–3772.
528. Wagner G.W., Bartram P.W., Koper O., Klabunde K.J. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 3225–3228.
529. Wagner G.W., Koper O.B., Lucas E., Decker S., Klabunde K.J. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5118–5123.
530. Poisot P., Laurelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.-M. // Nature. 2000. V. 407. P. 496–499.
531. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Юрьев Г.С., Пахомов Ю.П. // Докл. АН. 2001. Т. 377. № 6. С. 797–800.
532. Elder S.H., Cot F.M., Su Y., Heald S.M., Tyryshkin A.M., Bowman M.K., Gao Y., Joly A.G., Balmer M.L., Kolwaite A.C., Magrini K.A., Blake D.M. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 5138–5146.

533. *Novak J.P., Feldheim D.L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 3979–3980.
534. *Templeton A.C., Wuelfing W.P., Murray R.W.* // *Acc. Chem. Res.* 2000. V. 33. P. 27–46.
535. *McConnell W.P., Novak J.P., Brousseau III L.C., Fuierer R.R., Tenent R.C., Feldheim D.L.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 8925–8930.
536. *Quinlan F.T., Kuther J., Tremel W., Knoll W., Risbud S., Stroeve P.* // *Langmuir.* 2000. V. 16. P. 4049–4051.
537. *Hirai T., Watanabe T., Komasaawa I.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 8962–8966.
538. *Korgel B.A., Monbouquette H.C.* // *Langmuir.* 2000. V. 16. P. 3588–3594.
539. *Kho R., Torres-Martinez C.L., Mehra R.K.* // *J. Colloid and Interface Sci.* 2000. V. 227. P. 561–566.
540. *Hao E., Lian T.* // *Langmuir.* 2000. V. 16. P. 7879–7881.
541. *Duan X., Lieber C.M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 188–189.
542. *Duan X., Lieber C.M.* // *Adv. Mater.* 2000. V. 12. P. 298–302.
543. *Holmes J.D., Johnson K.P., Doty R.C., Korgel B.A.* // *Science.* 2000. V. 287. P. 1471–1473.
544. *Gudiksen M.S., Lieber C.M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 8801–8802.
545. *Soloviev V.N., Eichhoefer A., Fenske D., Banin U.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 2673–2674.
546. *Soloviev V.N., Eichhoefer A., Fenske D., Banin U.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 2354–2364.
547. *Zhang J.Z.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 7239–7253.
548. *Chen M., Xie Y., Chen H., Qiao Z., Zhu Y., Qian Y.* // *J. Colloid and Interface Sci.* 2000. V. 229. P. 217–221.
549. *Gittins D.I., Bethell D., Schiffrin D.J., Nichols R.J.* // *Nature.* 2000. V. 408. P. 67–69.
550. *Gittins D.I., Bethell D., Nichols R.J., Schiffrin D.J.* // *J. Mater. Chem.* 2000. V. 10. P. 79–83.
551. *Feldheim D.L.* // *Nature.* 2000. V. 408. P. 45–46.
552. *Albrecht M., Lutz M., Spek A.L., van Koten G.* // *Nature.* 2000. V. 406. P. 970–974.
553. *Steed J.W.* // *Nature.* 2000. V. 406. P. 943–944.
554. *Schmid G.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998. P. 1077–1082.
555. <http://www.nanoway.fi>
556. *Васильев Р.Б., Гаськов А.М., Румянцева М.Н., Рыжиков А.С., Рябова Л.Е., Акимов Б.Я.* // *Физика и техника полупроводников.* 2000. Т. 34. С. 993–997.
557. *Галамов Б.Ш., Завьялов С.А., Куприянов Л.Ю.* // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 3 С. 459–465.
558. *Ah C.S., Han H.S., Kim K., Jang D.-J.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 8153–8159.
559. *Ah C.S., Han H.S., Kim K., Jang D.-J.* // *Pure Appl. Chem.* 2000. V. 72. P. 91–99.
560. *Jeong G.H., Suh J.S., Moskovits M.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 7462–7467.
561. *Jeong G.H., Jang N.H., Suh J.S., Moskovits M.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 3594–3600.
562. *Francois L., Mostafavi M., Belloni J., Delouis J.-F., Delaire J., Fenevrou P.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 6133–6137.
563. *Hodak J.H., Henglein A., Hartland G.V.* // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 5942–5947.
564. *Weisbuch C., Benisty H., Houdre R.* // *J. Lumin.* 2000. V. 85. P. 271–293.
565. *Shen Y., Jakubczyk D., Xu F., Swiatkiewicz J., Prasad P.N., Reinhardt B.A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. P. 1–3.
566. *Shen Y., Friend C.S., Jiang Y., Jakubczyk D., Swiatkiewicz J., Prasad P.N.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 7577–7587.
567. *Haggenmueller R., Gommans H.H., Rinzler A.G., Fisher J.E., Winney K.I.* // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 330. P. 219–225.
568. *Sun L., Crooks R.M.* // *Langmuir.* 1999. V. 15. P. 738–741.
569. *Wilder J.W.G., Venema L.C., Rinzler A.G., Smalley R.E., Dekker C.* // *Nature.* 1998. V. 391. P. 59–62.
570. *Dai H., Kong J., Zhou C., Franklin N., Tomber T., Cassel A., Fan S., Chapline M.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 11246–11255.
571. *Lefebvre J., Antonov R.D., Radosavljevic M., Lynch J.F., Llaguno M., Johnson A.T.* // *Carbon.* 2000. V. 38. P. 1745–1749.
572. *Collins P.G., Fuhrer M.S., Zettl A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. P. 894–896.
573. *Service R.* // *Science.* 1999. V. 285. P. 2053–2057.
574. *Soh H.T., Quate C.F., Morpurgo A.F., Marcus C.M., Kong J., Dai H.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. P. 627–629.
575. *Satishkumar B.C., Thomas P.J., Govindaraj A., Rao C.N.R.* // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. P. 2530–2532.
576. *Venema L.* // *Nature.* 1998. V. 407. P. 959–961.
577. *Monteiro O.R., Mammana V.P., Salvadori M.C., Ager J.W. III, Dimitrijevic S.* // *Appl. Phys. A.* 2000. V. 71. P. 121–124.
578. *Tomblor T.W., Zhou C., Alexeyev L., Kong J., Dai H., Liu L., Jayanthi C.S., Tang M., Wu S.-Y.* // *Nature.* 2000. V. 405. P. 769–772.
579. *Chambers A., Park C., Baker R.T.K., Rodriguez N.M.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 4253–4256.
580. *Тарасов Б.П., Гольдишлегер Н.Ф., Моравский А.П.* // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. № 2. С. 149–166.
581. *Sumanasekera G.U., Adu C.K.W., Fang S., Eklund P.C.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 1096–1099.
582. *Kong J., Franklin N.R., Zhou C., Chapline M.G., Peng S., Cho K., Dai H.* // *Science.* 2000. V. 287. P. 622–625.
583. *Wood J.R., Zhao Q., Frogley M.D., Meurs E.R., Prins A.D., Peijs T., Dustan D.J., Wagner H.D.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. 7571–7575.
584. *Dai H., Hafner J.H., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smalley R.E.* // *Nature.* 1996. V. 384. P. 147–149.

585. *Hafner J.H., Cheung C.L., Lieber C.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 9750–9751.
586. *Stevens R., Nguyen C., Cassel A., Delzeit L., Meyyappan M., Han J.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 3453–3455.
587. *Wong S.S., Wooley A.T., Joselevich E., Cheung C.L., Lieber C.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 8557–8558.
588. *Rodriguez N.M., Kim M.S., Baker R.T.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 13108–13111.
589. *Planeix J.M., Coustel N., Coq B., Brotons V., Kumbhar P.S., Dutartre R., Geneste P., Bernier P., Ajayan P.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 7935–7936.
590. *Zhang Y., Zhang H.-B., Lin G.-D., Chen P., Yuan Y.-Z., Tsai K.R.* // Appl. Catal. A. 1999. V. 187. P. 213–224.
591. *Kim P., Lieber C.M.* // Science. 1999. V. 286. P. 2148–2151.
592. *Carraro C.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. R16351–R16354.
593. *Calderon Moreno J.M., Swamy S.S., Fujino T., Yoshimura M.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 329. P. 317–322.
594. *Storhoff J.J., Lazarides A.A., Mucic R.C., Mirkin C.A., Letsinger R.L., Schatz G.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 4640–4650.
595. *Chen D.-R., Wendt C.H., Pui D.Y.H.* // J. Nanopart. Res. 2000. V. 2. P. 133–139.
596. *Reynolds C.H., Annan N., Beshah K., Huber J.H., Shaber S.H., Lenkinski R.E., Wortman J.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 8940–8945.
597. *Мелихов И.В., Комаров В.С., Северин А.В., Божевольнов В.Е., Рудин В.Н.* // Докл. АН. 2000. V. 373. № 3. С. 355–358.
598. *Суворова Е.И., Поляк Л.Е., Комаров В.Ф., Мелихов И.В.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 40–45.
599. *Суворова Е.И., Биффат П.А.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. С. 796–801.
600. *Whaley S.R., English D.S., Hu E.L., Barbara P.F., Belcher A.M.* // Nature. 2000. V. 405. P. 665–668.
601. *Mirkin C.A., Taton T.A.* // Nature. 2000. V. 405. P. 626–627.
602. *Castner D.G., Ratner B.D.* // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 28–60.
603. *Tirrell M., Kkokoli E., Biesalski M.* // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 61–83.
604. *Mirkin C.A.* // J. Nanopart. Res. 2000. V. 2. P. 121–122.
605. *Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology / Eds M.C. Roco, W.S. Bainbridge.* Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001. 384 p.
606. *Sergeev G.B., Shabatina T.I.* // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 628–655.

- Агрегация частиц, влияние света 31, 176
- Активация диоксида углерода 70–73
- Алюминия частицы,  
реакции с  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $CO$ ,  $D_2$ ,  
 $CH_3OH$ ,  $O_2$  183–185
- Ансамбли наночастицы 186–189
- Биметаллические частицы  
Ag–Pb 85–86  
Au–Hg 33  
Au–Ni 35  
Au–Pd 34  
Li–Fe 174–176  
Mn–Co 171  
Pd–Pt 33  
спектры димеров 143
- Ванадия частицы, реакции с  $CO$ ,  $NO$ ,  
 $D_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  164
- Взрывные реакции в пленках  
галогенуглеводородов с Mg 74–78  
частиц магния с  $CO_2$  и  $C_2H_4$  73
- Висмута частицы, получение 27
- Вольфрама частицы, реакции с  $N_2$  161–  
163
- Гибридные частицы типа ядро–оболоч-  
ка 235–236
- Гольмия частицы, спектры 106
- Дендримеры 29
- Железа частицы  
комплексы с  $C_2H_4$  166  
получение 52  
реакции с  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  167
- Золота частицы  
катализ 222, 223, 229, 238  
комплексы с  $C_3H_6$  181  
оптические свойства 245  
получение 29, 189, 213  
транспорт электронов 236
- ИК–спектры, частицы металлов в поли-  
пара-ксилилене 81–83
- Иридия частицы, катализ 221
- Испарение металлов 37
- Кальция оксид, реакция с ипритом 234
- Катализ на наночастицах  
зондом АСМ 226–227  
полупроводников 225–226

- Кинетика на поверхности 215–217
- Кобальта частицы  
оксиды как электроды 235  
получение 25  
реакция с  $C_2H_4$  165  
с  $D_2$  173
- Кремния частицы, реакции с  $NH_3$ ,  
 $H_2O$ ,  $O_2$  192–193
- Криореакторы 41–44
- Лантаноидов частицы, реакции с аце-  
тоном 97–98
- Лития частицы, реакции с  $CO_2$  и  
 $C_2H_4$  73
- Магния оксид  
адсорбция газов 149–151  
реакции детоксикации 233–234  
реакции с алканами 148  
хлорирование алканов 148–149
- Магния частицы  
получение 142  
реакции  
с галогенпроизводными 68–70,  
107–108, 115  
с диоксидом углерода 71–72, 108  
с хлороформом 107–108  
с четыреххлористым углеродом  
110–113  
с  $CO_2$  и  $C_2H_4$  73, 113  
спектры 142
- Меди частицы  
комплексы с  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  180–181  
получение 26, 28, 43, 49, 181, 199  
реакции  $Cu_n$  и  $Cu_n^+$  с  $CO$  178
- Межатомное расстояние в частицах  
никеля 168  
платины 215  
родия 214
- Методы исследования 54–66  
динамическое светорассеяние 88  
спектральные 65  
ЭПР 68–69, 92–93
- Методы получения наночастиц  
аэрозольный 43, 46  
в дендримерах 29  
в мицеллах и эмульсиях 27, 174  
в сверхкритических жидкостях 35  
в сверхтекучем гелии 44

золь-гель-синтез 35  
криохимический синтез 35-46,  
103-105, 178  
матричная изоляция 137-140  
радиационное восстановление 31  
сонохимический синтез 34, 52  
установки 47-49  
фотовосстановление 30-31  
химическое восстановление 23-27  
электровзрывом 181  
электрохимическим растворением 26

Наноконпозиты, определение 15  
Нанопроволоки 30, 238  
Нанореакторы 29, 136, 174  
Наноструктура, определение 14  
Нанопотоника 246  
Нанохимия, определение 10  
Наночастицы  
в биологии и медицине 251-253  
классификация 14  
определение 13  
получение 21  
стабилизация 21  
химическое восстановление 23-27

Натрия частицы  
галогенподобные 19  
реакции с  $\text{CO}_2$  71

Никеля частицы  
катализ 228  
получение 25, 50  
реакции с  $\text{CO}$  168  
Ниобия частицы, реакции  
с алкилбромидами 156  
с бензолом 155  
с галогенолефинами 157  
с  $\text{BrcN}$  156  
с  $\text{CO}_2$  157-158  
с  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{N}_2$  159-161

Палладия частицы  
катализ 221, 229-231  
получение 50, 164

Платины частицы  
катализ 221, 223, 224, 228, 229  
получение 25, 26

Пленки, получение 27, 52, 80, 238  
Полупроводники, связывание с пептидами 252

Размерные эффекты  
галогенметаны с  $\text{Mg}$  и  $\text{Ca}$  145-147  
гибридные частицы 235-236  
определения 15, 18, 201  
оптические спектры 208-214

реакции в матрицах 202-203  
сдвиг равновесия 217-219  
температура плавления 204-207  
частицы

алюминия 184-185  
ванадия 164  
вольфрама 161-163  
железа 167-168  
золота 205-206, 230  
индия 206-207  
кобальта 173-174  
кремния 193  
меди 178  
натрия 210-211  
ниобия 155-160  
палладия 230, 242  
платины 214-215  
полупроводников 213, 238-239  
родия 214, 230  
серебра 213-214  
 $\text{CdSe}$  212-213  
 $\text{Mg}$  и  $\text{Sm}$  с  $\text{CO}_2$  109, 114  
 $\text{Mg}$  с  $\text{CCl}_4$  111-112

Родия частицы

катализ 221, 229  
получение 26, 27

Ртуту частицы, реакции атомов с галогенэтилами 180

Рутения частицы, получение 26

Самария частицы

каталитические системы 99-101  
комплексы с 1,3,5-три(третбутил)-  
бензолом 103  
с цианобифенилами 101-102  
с этиленом 109-110  
реакции со спиртами 98-99  
с  $\text{CH}_3\text{Br}$  и  $\text{CH}_3\text{Cl}$  114-115  
с  $\text{CO}_2$  108-109  
с  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  108-109, 113  
с кетонами 97-98

Самоорганизация, тиолы на частицах  
золота 187-189

Свинца частицы

сенсоры на аммиак 83  
стабилизация поли-п-ксилиленом  
80-82

Сенсоры

на температуру 242  
на  $\text{N}_2$  243  
на  $\text{NH}_3$  83, 248  
на  $\text{NO}_2$  242, 248  
на  $\text{SO}_2$  241

Серебра частицы

катализ 224-225

комплексы с мезогенами 91-94  
с  $\text{C}_2\text{H}_4$  180  
получение 24, 28, 31-32, 43, 51, 199  
реакции с  $\text{CCl}_4$  95-96  
с пара-нитрофенолом 121  
стабилизация 83, 88, 92-93, 116-121  
фотореакции 243-245

Стабилизация наночастиц металлов

дендримерами 29  
мезогенами 29, 90-92  
мицеллами 175  
мономерами акрилового ряда 85-86  
поликарбонowymi кислотами 116  
полимерами 237  
полиэтиленом 28  
сольватацией 170-171  
тиолами 189, 191, 222

Теоретическое моделирование 182

кластерные соединения включения  
128-130  
полу- и неэмпирический подходы  
121-122  
система серебро-цианобифенил  
130-135  
энергии связи смешанных пар ато-  
мов 123-128

Титана частицы, реакции с  $\text{CO}_2$  152

Углеродные нанотрубки  
в качестве зондов 249

в электронике 247-248  
заполнение

фуллеренами 196-197  
йодистым калием 197  
оксидами 197

интеркалирование 199  
получение 195-196  
прививка функциональных групп  
198-199

УФ- и видимый спектры частиц  
гольмия 106  
самария 105

Фуллерены 194-195

Цеолиты 30

Цинка оксид, реакция с  $\text{CCl}_4$  233

Частицы из трех металлов 33  
Частицы разной формы 49-53, 119-120,  
187-188

Электронный выключатель 239-241  
Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) частицы  
серебра 92-93  
 $\text{C}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{O}$  192  
 $\text{Cr}_4$ ,  $\text{Cr}_5$  154  
 $\text{Li}_3$ ,  $\text{Li}_7$ ,  $\text{K}_7$ ,  $\text{Na}_7$  141  
 $\text{Sc}_3@\text{C}_{82}$  195

Электропроводность пленок 86-88

Ячейка Кнудсена 37-38