

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова  
Кафедра органической и биологической химии

В. Ю. Орлов  
А. Д. Котов  
Д. А. Базлов

**ОСНОВЫ**  
**НАНОХИМИИ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

*Методические указания*

*Рекомендовано*  
*Научно-методическим советом университета*  
*для студентов, обучающихся по направлению Химия*

Ярославль 2012

УДК 62-022.53:54(072)

ББК Гя73

О 66

*Рекомендовано*

*Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного издания. План 2012 года.*

Рецензент

кафедра органической и биологической химии

**О 66 Орлов, В. Ю. Основы нанохимии и нанотехнологий:**  
методические указания / В. Ю. Орлов, А. Д. Котов, Д. А. Баз-  
лов; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. — Ярославль :  
ЯрГУ, 2012. — 60 с.

В методических указаниях даны базовые понятия, опре-  
деления и представлены основные объекты нанотехнологий  
в целом и нанохимии в частности.

Предназначены для студентов, обучающихся по  
направлению 020100.62 Химия (дисциплина «Основы  
нанохимии и нанотехнологий», блок СД, «Основы нанохи-  
мии и аналитического контроля наноразмерных объектов»,  
цикл БЗ), очной формы обучения.

УДК 62-022.53:54(072)

ББК Гя 73

© Ярославский государственный  
университет им. П. Г. Демидова, 2012

## Введение

Сфера нанотехнологий считается сегодня во всем мире ключевой темой в области развития технологий XXI века. Возможности их разностороннего применения в самых разных областях экономики позволят реализовать самые неожиданные технологические прорывы, сэкономить на сырье и потреблении энергии, сократить выбросы в атмосферу и будут способствовать тем самым устойчивому развитию общества.

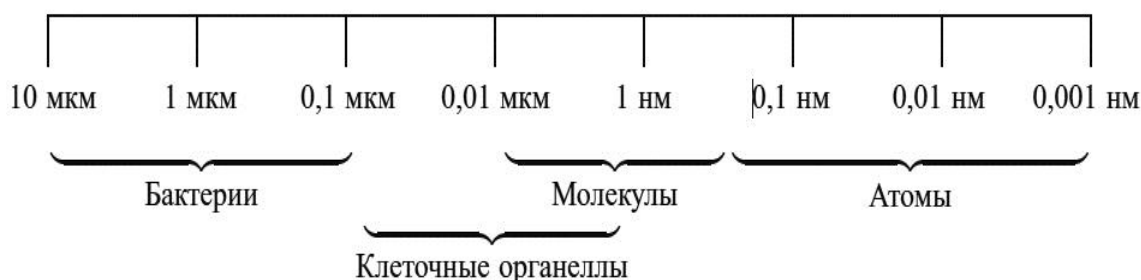
Приставка «нано-» означает одну миллиардную ( $10^{-9}$ ) часть чего-либо. Нанотехнология имеет дело с разнообразными структурами вещества, характерный размер которых составляет миллиардные доли метра. Хотя указанный термин является относительно новым, устройство и структуры, свойства которых определяются их нанометровыми размерами, отнюдь не всегда созданы людьми и в последние десятилетия. На самом деле они существуют на Земле столько же, сколько существует сама жизнь. Так, моллюск «морское ушко» выращивает очень прочную раковину, склеивая наночастички мела смесью белков с углеводами. Трещины, появляющиеся снаружи, не могут распространяться в оболочке из-за этих наноструктурированных «кирпичиков». Подобные раковины являются природной демонстрацией того, что структуры, сформированные из наночастиц, могут быть намного прочнее однородного в объеме материала.

Также в точности неизвестно, когда человек впервые начал использовать преимущества наноразмерных материалов. Есть сведения, что в IV в. н. э. римские стекловары делали стекло, содержащее наночастицы металлов. Изделие этой эпохи, называемое чашей Ликурга, находится в Британском музее. Чаша, изображающая смерть Ликурга, сделана из стекла на основе натровой извести, содержащей наноразмерные частицы серебра и золота. Цвет чаши меняется с зеленого на темно-красный при помещении в нее источника света. Однако это крайне редкие примеры достаточно случайного раннего использования наноразмерных объектов в изделиях.

В целом к концу XX века человечество прошло путь от метровой до микрометровой технологии. Основным является то, что

их объединяет общность классических законов, определяющих функционирование устройств. Так, например, закон Ома одинаково справедлив и для бытового электронагревателя, и для интегральной микросхемы. Таким образом, все эти технологии могут быть объединены одним словом — *классические*.

Наука об атомах и простых молекулах, с одной стороны, и наука о веществе, охватывающая микроструктуры и более крупные масштабы, с другой стороны, в целом вполне сформированы. Остается область нанометрового масштаба — примерно от 1 до 100 молекулярных диаметров, — которая определяет фундаментальные свойства материалов и позволяет управлять ими. В науке и технике произошла революция, основанная на возможности измерять и организовывать материю на этом уровне. При размерах, составляющих десятые доли микрометра, начинается территория, подвластная квантовым законам, в которых проявляет себя волновая природа электрона. И это именно та область, на которой предстоит осуществляться нанотехнологии. Что же нас ожидает, когда микронный размер будет уменьшен в 1 000 раз? Первый ответ можно дать сразу: на этой территории не работают законы классических технологий, упомянутые выше. И с этой точки зрения нанотехнология является *квантовой*. Кроме того, человечество вступает в «производственную» область, в которой исчезает грань между живой и неживой природой. Области диапазонов для ряда наноразмерных образований приведены на рис. 1.



*Рис. 1. Области диапазонов для ряда наноразмерных образований*

Разработками в сфере нанотехнологий занимается новая междисциплинарная область — нанонаука, одним из направле-

ний которой является нанохимия. Нанохимия возникла на рубеже веков, когда казалось, что в химии уже все открыто, все понятно, и остается только использовать на благо общества приобретенные знания.

Химики всегда хорошо понимали значение атомов и молекул как основных «кирпичиков» огромного химического фундамента. В то же время развитие новых методов исследования, таких как электронная микроскопия, высокоселективная масс-спектрометрия, в сочетании со специальными методами приготовления образцов позволило получать информацию о частицах, содержащих небольшое — десятки и сотни — количество атомов. У подобных объектов размером около 1 нм обнаружены необычные, труднопредсказуемые химические свойства. Оказалось, что такие наночастицы зачастую обладают высокой активностью и с ними в широком интервале температур возможно осуществление реакций, которые не идут с объектами макроскопического размера. Изучением химических свойств таких частиц и занимается нанохимия.

## **1. Основные объекты и понятия нанотехнологии**

Сущность нанотехнологии состоит в том, что она позволяет экспериментатору работать на макромолекулярном и супрамолекулярном уровне, так как структурные элементы, из которых состоят наноматериалы, имеют очень малый размер. При этом удастся создать материалы с новыми физическими и химическими свойствами и функциональными возможностями.

Наноразмерные объекты занимают промежуточное положение между объемными материалами, с одной стороны, и атомами и молекулами — с другой. Они являются промежуточным и связующим звеном между миром, в котором действуют законы классической физики, и миром, в котором действуют законы квантовой механики.

*Мир макровеличин* представляет собой объекты, состоящие из колоссального количества образующих их атомов и молекул. Эти объекты по структуре могут быть как внутренне однородными, так и неоднородными. В самых совершенных внешне однородных материалах (например, сплавы металлов) имеются неод-

нородные области, обладающие своими особенностями и отличиями, появление которых определяется технологией производства, условиями кристаллизации и т. д. (пустоты, искажение формы кристалла). Так как объекты макромира массивны и объемны, все микронеоднородности сглаживаются, а характеристики и параметры описывают их свойства в целом (температуры кипения и плавления, электропроводность). Для макромира это естественно и закономерно. Законы классической физики (закон Ома, закон Ньютона), действующие в этом мире, опираются на неопровержимые экспериментальные данные и абсолютно справедливы для тех условий, которые они описывают.

Точно так же справедливы законы квантовой механики, описывающие *мир атомов, молекул и элементарных частиц*. В этом мире все объекты одного типа (например, атомы одного элемента, электроны, позитроны или мюоны) абсолютно одинаковы и статистически абсолютно неразличимы. На этом положении построены все наши представления о мире атомов и молекул.

Иная ситуация складывается в наномире. Здесь приоритетно не действуют законы ни классической физики, ни квантовой механики. **Наносистемы** как составные части наномира представляют собой набор наночастиц размером не более 100 нм в некоторой среде (водной, газообразной, твердой). Таким образом, наносистемы следует понимать как образования, сложенные из мелких единиц, например **кластеров** — минимальных строительных «кирпичиков» вещества. Так, обыкновенная и всем известная вода состоит из кластеров (рис. 2). При нормальных условиях 80% молекул воды связано в кластеры, а при повышении температуры эти кластеры диссоциируют на отдельные молекулы. Размер подобного кластера не превышает 10 нм.

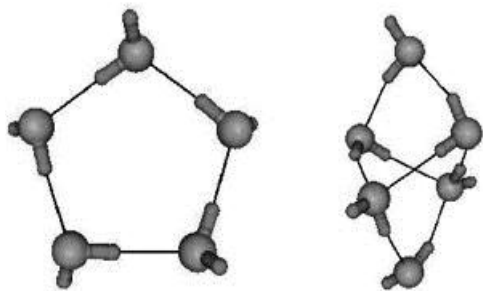
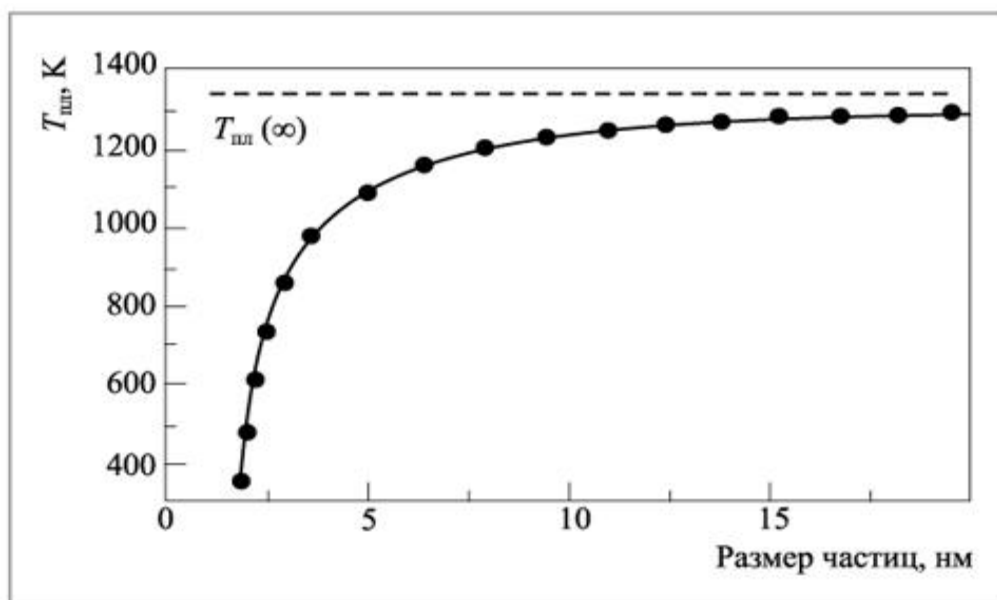


Рис. 2. Кластер воды

На уровне кластеров активно проявляются всевозможные эффекты, которые называют размерными, так как они зависят именно от размера частиц.

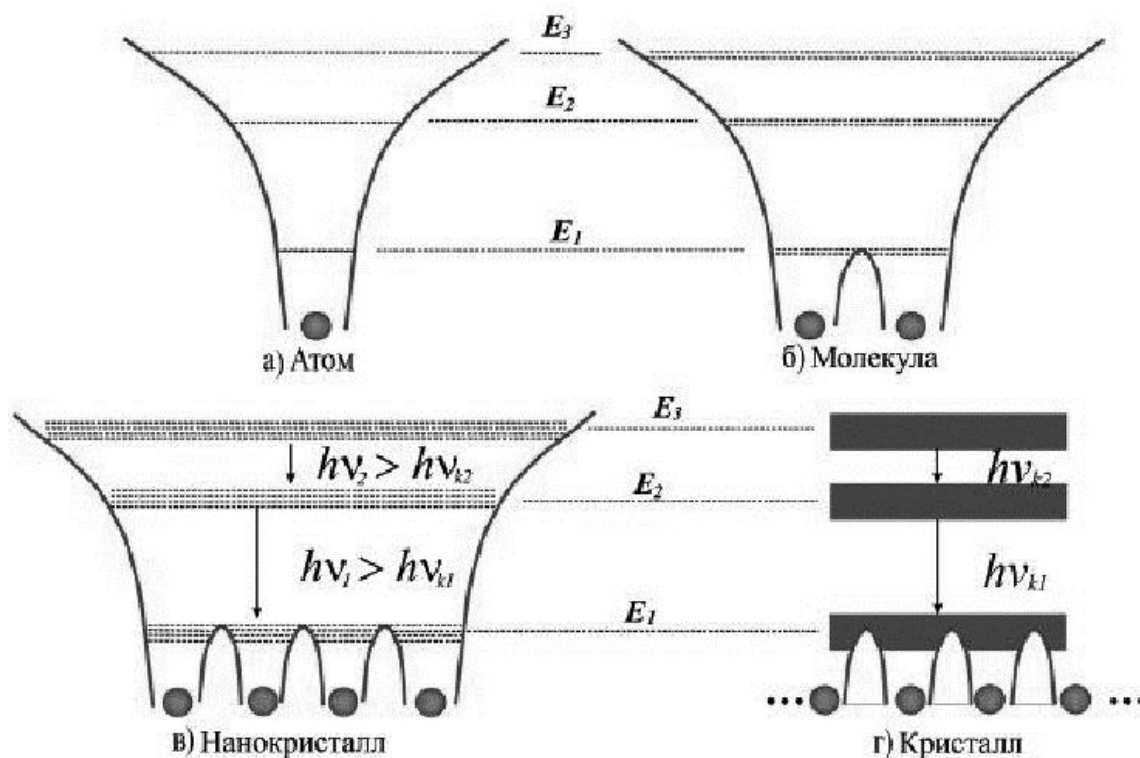
Как правило, размерные эффекты проявляются, когда размер частиц не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо проявляются, когда их размер становится менее 10 нм. К размерным эффектам относятся: химическая активность, потенциал ионизации, энергия связи между атомами в частице и между частицами, кристаллографическая структура. Температуру плавления и оптические свойства также можно рассматривать как функцию размера частицы и ее геометрии. Влияние размерных эффектов наноматериалов проявляется в изменении оптических, каталитических, механических, магнитных, термических и электрических свойств. Так, на рис. 3 приведена зависимость температуры плавления наночастиц золота от их размера.



*Рис. 3. Зависимость температуры плавления наночастиц золота от их размера*

Рассмотрим подробнее особенности строения нанобъектов на примере кристаллических образований. Основные эффекты, проявляющиеся в подобных системах, связаны с зонной теорией, или теорией энергетических зон. Как указывалось выше, нанотехнология, в отличие от ядерной физики, имеет дело не с атомами, а с молекулами, кластерами и нанокристаллами. Молекула, как правило, состоит из нескольких атомов, кластер — из нескольких десятков и сотен атомов, нанокристалл — из нескольких сотен и тысяч атомов. Интересно, что при переходе от еди-

ничного атома к молекуле, кластеру или нанокристаллу в расположении энергетических уровней происходят существенные изменения (рис. 4).



*Рис. 4. Расположение энергетических уровней в различных системах*

Первые три значения из энергетического набора значений одиночного атома, называемого также спектром значений, представлены на рис. 4а. Согласно принципу Паули на одном энергетическом уровне запрещается нахождение более двух электронов. В результате при приближении одного атома к другому уровни расщепляются на два (рис. 4б). При добавлении десятков, сотен и тысяч атомов уровни расщепляются на такое же количество подуровней (рис. 4в). Таким образом, образуется нанокристалл, расстояние между уровнями уменьшается, но они остаются дискретными и различимыми. В том случае, когда образуется монокристалл (рис. 4г), количество атомов становится равным  $10^{18}$  и более, а расстояние между уровнями — порядка 10–18 эВ, подуровни становятся неразличимыми. При переходе от кристалла к нанокристаллу видно, что переходы между уровнями увеличиваются. Данный эффект получил название **квантоворазмерного эффекта**:



при уменьшении размера наночастиц энергия между энергетическими переходами, а значит и энергия квантов излучения увеличивается. Именно поэтому такая характеристика, как цвет коллоидных растворов наночастиц, зависит от их размера. Квантово-размерный эффект играет огромную роль в нанотехнологиях.

Нанотехнология имеет дело с отдельными нанообъектами, с материалами на их основе, а также с процессами на наноуровне.

По современным представлениям **наночастицы** — это частицы, которые не превышают в размерах 100 нм и состоят из  $10^6$  или меньшего количества атомов. Наночастицу принято рассматривать как составную часть объемного материала, которая демонстрирует самые разнообразные структурные элементы, чей размер, определяющий свойства, имеет наноразмерное значение:

- одномерные (тонкие пленки, в которых нанометровый размер имеет только толщина);
- двумерные (структуры, полученные на тонких пленках методами осаждения или сорбции на них наночастиц металлов);
- трехмерные (пористые материалы, пористые стекла) и всевозможные их комбинации.

По размерному признаку нанообъекты делят на три типа. Нанообъекты **квазиульмерные (0D)** — это наночастицы (кластеры, коллоиды, нанокристаллы и фуллерены), содержащие от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов, сгруппированных в связки или ансамбли. В этом случае все три измерения (длина, ширина, высота) нанометровые.

**Квазиодномерные** нанообъекты (1D): углеродные нанотрубки и нановолокна, наностержни, нанопроволоки — т. е. цилиндрические объекты с одним измерением в несколько микрон и двумя нанометровыми (рис. 5).

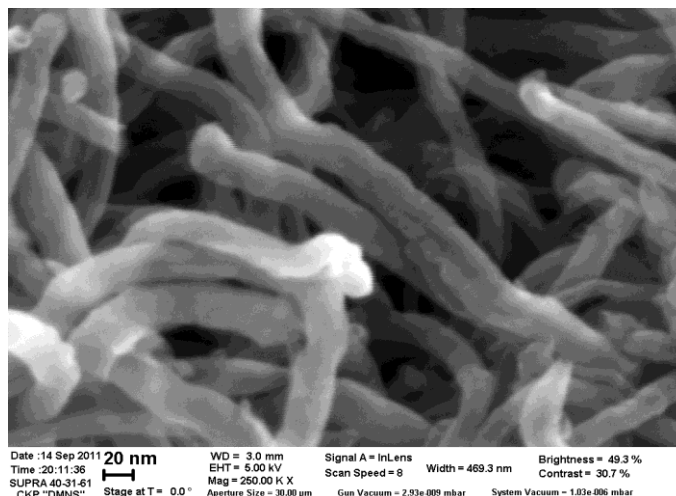
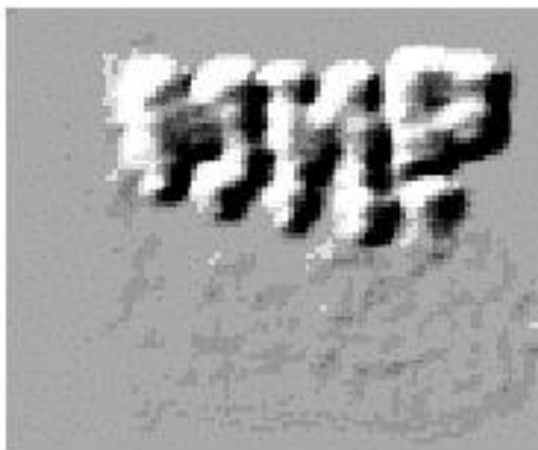


Рис. 5. Углеродные нанотрубки

В данном случае один характерный размер объекта (длина) по крайней мере на порядок превышает другие два; физики такие объекты называют «квантовые провода».

**Двумерные** нанообъекты (2D) — покрытия или пленки толщиной в несколько нанометров на поверхности блочного материала. В этом случае только одно измерение (ширина) нанометровое, два других (длина и высота) являются макроскопическими.

В общем можно выделить два основных подхода к получению наночастиц. Во-первых, **нанотехнология типа «снизу–вверх»** (англ. «bottom–up» nanotechnology). Это технология получения наноструктурированных материалов, в которой реализуется образование наночастиц из атомов и молекул, т. е. достигается укрупнение исходных элементов структуры до частиц нанометрового размера. К технологиям этого типа относятся методы, применяемые для получения изолированных наночастиц, нанопорошков и компактных наноматериалов: газофазный синтез с последующей конденсацией паров, плазмохимический синтез, осаждение из коллоидных растворов, химическое и физическое осаждение пленок и покрытий из газовой фазы, плазмы или жидких растворов на подложку и др. Примером может служить так называемое «атомное письмо» (рис. 6).



*Рис. 6. «Атомное письмо», пример технологии «снизу–вверх»*

Точки, составляющие буквы, собраны из фрагментов молекул трихлорэтилена, полимеризующихся на поверхности углеводородной пленки в результате реакции привитой олигомеризации, стимулированной электрическим полем иглы сканирующего туннельного микроскопа.

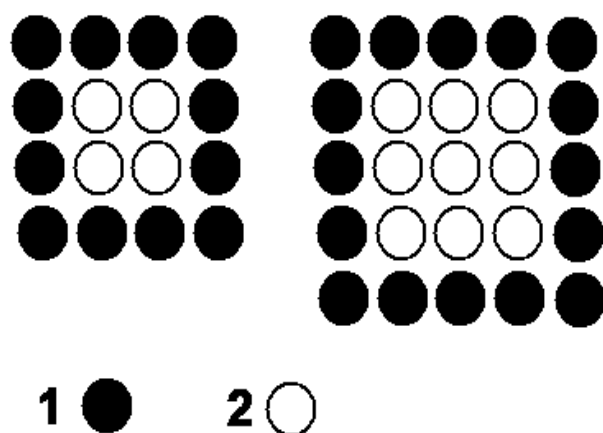
Второй подход — **нанотехнология типа «сверху–вниз»** (англ. «top–down» nanotechnology). При этом нанометровый размер частиц достигается с помощью измельчения более крупных частиц, порошков или зерен твердого тела.

## 2. Объекты и понятия нанохимии

Как указано выше, вследствие расположенности наномира на границах классической физики и квантовой механики его объекты уже нельзя рассматривать как абсолютно одинаковые и статистически неразличимые. Все они индивидуальны, и одна наночастица отличается от другой составом, строением и множеством других параметров (например, фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ). Невозможно игнорировать наличие неоднородностей и нерегулярностей в структуре объекта и пользоваться для его описания средними, интегральными характеристиками, как это принято в классической физике. Особенность нанообъектов заключается и в том, что их размер соизмерим с радиусом действия сил межатомного взаимодействия, т. е. с расстоянием, на которое должны быть удалены атомы тела, чтобы их взаимодействие не сказалось на его свойствах в заметной степени. Вследствие этой особенности нанотела взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой иначе, чем макротела. Наука, которая занимается изучением свойств различных наноструктур, а также разработкой новых способов их получения, изучения и модификации, получила название «**нанохимия**». Она исследует получение и свойства различных наносистем. **Наносистемы** представляют собой множество тел, окруженных газовой или жидкой средой. Такими телами могут быть многоатомные кластеры и молекулы, нанок капли и нанокристаллы. Это промежуточные формы между атомами и макроскопическими телами. Размер систем остается в пределах 0,1–100 нм.

Одна из приоритетных задач этой области знаний — установление связи между размером наночастицы и ее свойствами. В нанохимии чрезвычайно велика роль **квантовых размерных эффектов**, вызывающих изменение свойств вещества в зависимости от размера частиц и количества в них атомов или молекул. Роль размерных эффектов настолько велика, что предпринимаются попытки создать таблицы зависимости свойств кластеров и наночастиц от их размера и геометрии наподобие Периодической таблицы. Квантовые размерные эффекты определяют такие свойства вещества, как теплоемкость, электропроводность, некоторые оптические свойства и т. п.

Изменения характеристик связаны с двумя основными причинами: увеличением доли поверхности и изменением электронной структуры в силу квантовых эффектов.



*Рис. 7. Изменение соотношения «поверхностных» атомов (1) и находящихся в объеме материала (2) в зависимости от размера частицы*

Свойства атомов, находящихся вблизи поверхности, отличаются от свойств атомов, находящихся в объеме материала, поэтому поверхность частицы можно рассматривать как особое состояние вещества. Чем больше доля атомов, находящихся на поверхности, тем сильнее эффекты, связанные с поверхностью (рис. 7).

Особенности электронной структуры нанобъектов объясняются усилением квантовых свойств, связанных с уменьшением размеров. Необычные свойства наноструктур затрудняют их тривиальное техническое использование и одновременно открывают совершенно неожиданные технические перспективы.

Существенные различия в свойствах наночастиц начинают возникать при размерах частиц менее 100 нм. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частиц приводит к возрастанию роли поверхностной энергии, что ведет к изменению физических и химических свойств малых объектов.

*Объектами исследования нанохимии* являются тела с такой массой, что их эквивалентный размер (диаметр сферы, объем которой равен объему тела) остается в пределах наноинтервала (0,1–100 нм). Условно нанохимию можно разделить на теоретическую, экспериментальную и прикладную.

**Теоретическая нанохимия** разрабатывает методы расчета поведения нанотел, учитывая такие параметры состояния частиц, как пространственные координаты и скорости, масса, характеристики состава, формы и структуры каждой наночастицы.

**Экспериментальная нанохимия** развивается в трех направлениях. В рамках *первого*, который вполне соотносится с разделом аналитической химии, разрабатываются и используются сверхчувствительные физико-химические методы, дающие возможность судить о структуре молекул и кластеров, включающих десятки и сотни атомов. *Второе* направление исследует явления при локальных (местных) электрических, магнитных или механических воздействиях на нанотела, реализуемых с помощью нанозондов и специальных манипуляторов. При этом преследуется цель изучить взаимодействие отдельных молекул газа с нанотелами и нанотел друг с другом, выявить возможность внутренних перегруппировок без разрушения молекул и кластеров и с их распадом. Данное направление также интересует возможность «атомной сборки» нанотела нужного внешнего вида при перемещении атомов по поверхности подложки (основного материала, поверхность которого подвергается различным видам обработки, в результате чего образуются слои с новыми свойствами или наращивается плёнка другого материала). В рамках *третьего* направления определяются макрокинетические характеристики коллективов нанотел и функций их распределения по параметрам состояния.

**Прикладная нанохимия** включает в себя разработку теоретических основ применения наносистем в технике и нанотехнологии, методов предсказания развития конкретных наносистем в условиях их использования, а также поиск оптимальных способов эксплуатации (*техническая нанохимия*); создание теоретических моделей поведения наносистем при синтезе наноматериалов и поиск оптимальных условий их получения (*синтетическая нанохимия*); изучение биологических наносистем и создание методов использования наносистем в лечебных целях (*медицинская нанохимия*); разработку теоретических моделей образования и миграции наночастиц в окружающей среде и методов очистки природных вод или воздуха от наночастиц (*экологическая нанохимия*).

Говоря о размерах объектов изучения, следует учитывать, что границы наноинтервала в химии условны. Свойства тела в разной мере чувствительны к его размеру. Некоторые из свойств теряют специфику при размере больше 10 нм, другие — больше 100 нм.

Поэтому, чтобы меньше свойств исключалось из рассмотрения, верхнюю границу наноинтервала принимают равной 100 нм.

В данном интервале любое свойство специфически зависит от его массы и объема. Поэтому объектами нанохимии можно считать те, у которых взаимодействия **каждого атома со всеми другими атомами являются значимыми**.

Классификацию объектов нанохимии можно проводить по разным признакам. Например, по *фазовому состоянию* (табл. 1).

Таблица 1

**Классификация объектов нанохимии по фазовому состоянию**

<b>Фазовое состояние</b>	<b>Единичные атомы</b>	<b>Кластеры</b>	<b>Нано-частицы</b>	<b>Компактное вещество</b>
<b>Диаметр, нм</b>	0,1–0,3	0,3–10	10–100	Свыше 100
<b>Количество атомов</b>	1–10	10–10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup> –10 <sup>9</sup>	Свыше 10 <sup>9</sup>

По *геометрическому признаку* (мерности) нанообъекты можно классифицировать по-разному. Одни исследователи предлагают характеризовать мерность объекта количеством измерений, в которых объект имеет макроскопические размеры. Другие берут за основу количество наноскопических измерений.

В табл. 2 приведены основные объекты нанохимических исследований (наночастицы и соответствующие им наносистемы).

Таблица 2

**Объекты нанохимических исследований**

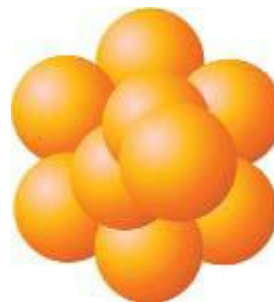
<b>Наночастицы</b>	<b>Наносистемы</b>
Фуллерены	Кристаллы, растворы
Тубулены	Агрегаты, растворы
Молекулы белков	Растворы, кристаллы
Полимерные молекулы	Золи, гели
Нанокристаллы неорганических веществ	Аэрозоли, коллоидные растворы, осадки
Мицеллы	Коллоидные растворы
Наноблоки	Твердые тела

Пленки Ленгмюра–Блоджет	Тела с пленкой на поверхности
Кластеры в газах	Аэрозоли
Наночастицы в слоях различных веществ	Наноструктурированные пленки

Классификация нанообъектов по их мерности важна не только с формальной точки зрения. Геометрия существенно влияет на их физико-химические свойства. Рассмотрим некоторые наиболее приоритетные объекты исследования нанохимии.

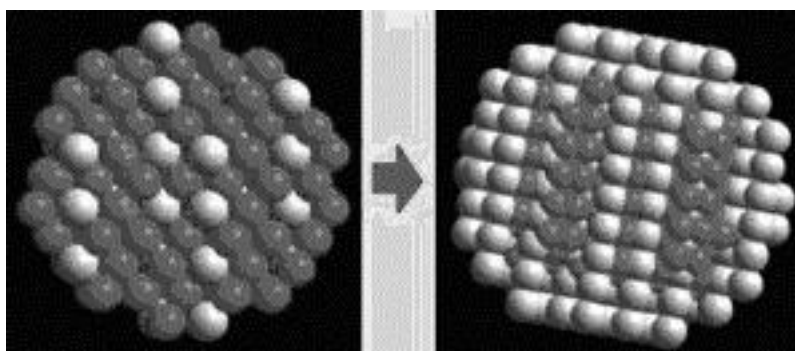
*Наночастицы из атомов инертных газов.* Являются самыми простыми нанообъектами. Атомы инертных газов с полностью заполненными электронными оболочками слабо взаимодействуют между собой посредством сил Ван-дер-Ваальса.

При описании таких частиц применяется модель твердых шаров (рис. 8). Энергия связи, то есть энергия, затрачиваемая на отрыв отдельного атома от наночастицы, очень мала, поэтому частицы существуют при температурах не выше 10–100 К.



*Рис. 8. Наночастицы из 16 атомов аргона*

*Наночастицы металлов.* В металлических кластерах из нескольких атомов может быть реализован как ковалентный, так и металлический тип связи (рис. 9).



*Рис. 9. Наночастицы, состоящие из атомов платины (белые сферы) и меди (серые)*

Наночастицы металлов обладают большой реакционной способностью и часто используются в качестве катализаторов. Наночастицы металлов могут принимать правильную форму – октаэдра, икосаэдра, тетрадекаэдра.

*Фуллерены.* Представляют собой полые внутри частицы, образованные многогранниками из атомов углерода, связанных ковалентной связью.



*Рис. 10. Молекула фуллерена  $C_{60}$*

Особое место среди фуллеренов занимает частица из 60 атомов углерода –  $C_{60}$ , напоминающая микроскопический футбольный мяч (рис. 10).

Фуллерены находят широкое применение: в создании новых смазок и антифрикционных покрытий, новых типов топлива, алмазоподобных соединений сверхвысокой твердости, датчиков и красок.

*Углеродные нанотрубки.* Это полые внутри молекулярные объекты, состоящие примерно из 1 000 000 атомов углерода и представляющие собой однослойные или многослойные трубки диаметром от 1 до 30 нм и длиной в несколько десятков микрон. На поверхности нанотрубки атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников.

Нанотрубки обладают рядом уникальнейших свойств, благодаря которым находят широкое применение преимущественно в создании новых материалов, электронике и сканирующей микроскопии. Уникальные свойства нанотрубок: высокая удельная поверхность, электропроводность, прочность — позволяют создавать на их основе эффективные носители катализаторов для различных процессов. Например, из нанотрубок делают новые источники энергии — топливные ячейки, способные работать во много раз дольше, чем простые батарейки аналогичного размера. Например, нанотрубки с наночастицами палладия могут компактно хранить водород в тысячи раз больше своего объема. Дальнейшее развитие технологии топливных ячеек позволит хра-



нить в них в сотни и тысячи раз больше энергии, чем в современных батарейках.

*Ионные кластеры.* Представляют собой классическую картину, характерную для ионной связи в кристаллической решетке хлорида натрия (рис. 11).

Если ионная наночастица достаточно велика, то ее структура близка к структуре объемного кристалла. Ионные соединения находят применение в создании фотопленок с высоким разрешением, молекулярных фотодетекторов, в различных областях микроэлектроники и электрооптики.

*Фрактальные кластеры.* Это объекты с разветвленной структурой (рис. 12): сажа, коллоиды, различные аэрозоли и аэрогели. Фрактал — это такой объект, в котором при возрастающем увеличении можно увидеть, как одна и та же структура повторяется в нем на всех уровнях и в любом масштабе.

*Молекулярные кластеры* (супрамолекулярные системы). Кластеры, состоящие из молекул. Большинство кластеров являются молекулярными. Их число и разнообразие огромно. В частности, к молекулярным кластерам относятся многие биологические макромолекулы (рис. 13).



Рис. 11. Кластер NaCl



Рис. 12. Фрактальный кластер

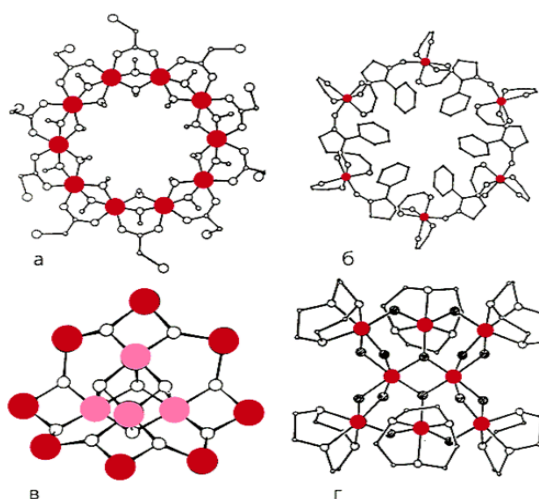


Рис. 13. Высокостинные молекулярные кластеры

### 3. Экспериментальные методы исследования наноматериалов

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:

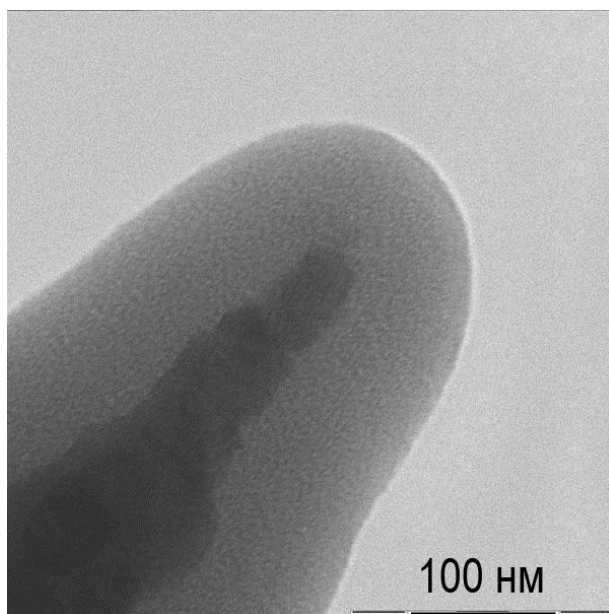
- ионизация фотонами и электронами с последующим анализом получаемых масс-спектров на квадрупольном или времяпролетном масс-спектрометре;
- атомное распыление и осуществление селекции по массам нейтральных кластеров;
- электронная просвечивающая микроскопия на сетках (информация о размере и форме частиц).

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



*Рис. 14. Игла туннельного микроскопа.  
Вольфрам с окисной пленкой*

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

Рассмотрим методы подробнее.

*Микроскопия* является основным методом определения размера наночастиц. 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);
- растровая сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

### ***Просвечивающая электронная микроскопия***

Объект 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. Пример изображения приведен на рис. 19.

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.

В целом, можно отметить следующие возможности и особенности ПЭМ:

- Высокая разрешающая способность.
- Возможность изучения практически всех основных носителей структурно чувствительных свойств вещества.
- Возможность атомного разрешения — наблюдения атомов, кристаллической решетки, любых дефектов кристаллической решетки.
- Возможность электронного дифракционного анализа.
- Высокая локальность электронной дифракции (микродифракции).
- Мгновенная визуализация дифракционной картины.
- Совместный анализ изображения и дифракционных эффектов.
- Электронная дифракция от нанокристаллических объектов.
- Возможность локального элементного анализа.
- В настоящее время вплоть до поатомного элементного анализа.
- Возможность исследования поведения объектов *in situ* непосредственно в процессе протекающих в них изменений:  
движение дислокаций при пластической деформации; фазовые превращения при нагреве; образование радиационных дефектов при облучении и т. д.

### ***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 (рис. 20).

Любое из перечисленных излучений может регистрироваться и преобразовываться в электрические сигналы. Полученные сиг-

налы усиливаются и подаются на электронно-лучевую трубку. Аналогичная ситуация имеет место в кинескопе телевизора. На экране формируется изображение. 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.



*Рис. 15. Типы излучений, возникающие при взаимодействии электронов с объектом*

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.

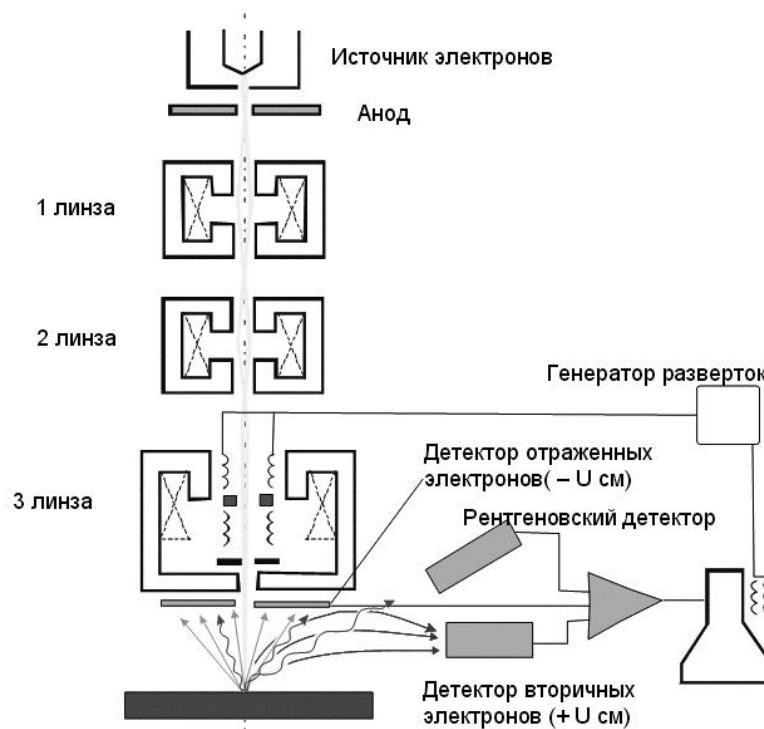


Рис. 16. Устройство растрового электронного микроскопа

**Зондовая микроскопия.** Еще один прорыв в микроскопии связан с созданием сканирующих зондов. В 1981 г. Г. Биннинг и Г. 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.

Все известные в настоящее время методы SPM можно разбить (весьма условно) на три большие группы.

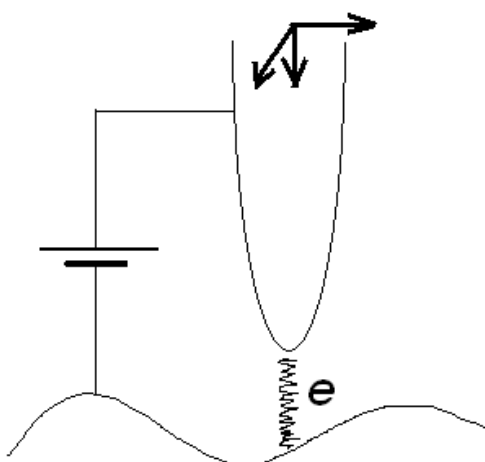
**Сканирующая туннельная микроскопия:** в ней между электропроводящим острием и образцом приложено небольшое напряжение ( $\sim 0.01\text{--}10\text{ В}$ ) и регистрируется туннельный ток в зазоре, зависящий от свойств и конфигурации атомов на исследуемой поверхности образца.

**Атомно-силовая микроскопия:** в ней регистрируют вариации силы взаимодействия кончика иглы с исследуемой поверхностью от точки к точке. Игла расположена на конце консольной балочки (кантилевера) с известной жесткостью, способной изгибаться под действием небольших ван-дер-ваальсовых сил, возни-

кающих между исследуемой поверхностью и вершиной острия. Деформацию кантилевера регистрируют по отклонению лазерного луча, падающего на его тыльную поверхность, или с помощью пьезорезистивного эффекта, возникающего в самом кантилевере при изгибе.

**Ближнеполюсная оптическая микроскопия.** Зондом в этом случае является оптический волновод (световолокно), сужающейся на том конце, который обращен к образцу, до диаметра меньше длины волны света. В этих условиях световая волна не выходит из волновода на большое расстояние, а лишь слегка «вываливается» из его кончика. На другом конце волновода установлены лазер и фотоприемник отраженного от свободного торца света.

Все сканирующие зондовые микроскопы характеризуются наличием некоторого выбранного типа взаимодействия между зондом и образцом, которое используется системой обратной связи для фиксации расстояния зонд-образец при сканировании. Для обеспечения высокой разрешающей способности прибора интенсивность данного взаимодействия должна зависеть от расстояния  $d$ . Для туннельного микроскопа — экспоненциальный рост величины туннельного тока с уменьшением туннельного зазора, что позволяет достигать с помощью этих приборов субнанометрового разрешения (рис. 17). Ограничением для данного метода является электропроводность образца.



*Рис. 17. Принцип работы сканирующего туннельного микроскопа*

Другой распространенный тип зондовой микроскопии — атомно-силовая (АСМ). Взаимодействие между зондом и образцом осуществляется за счет силы отталкивания крайних атомов зонда и образца.

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. 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.

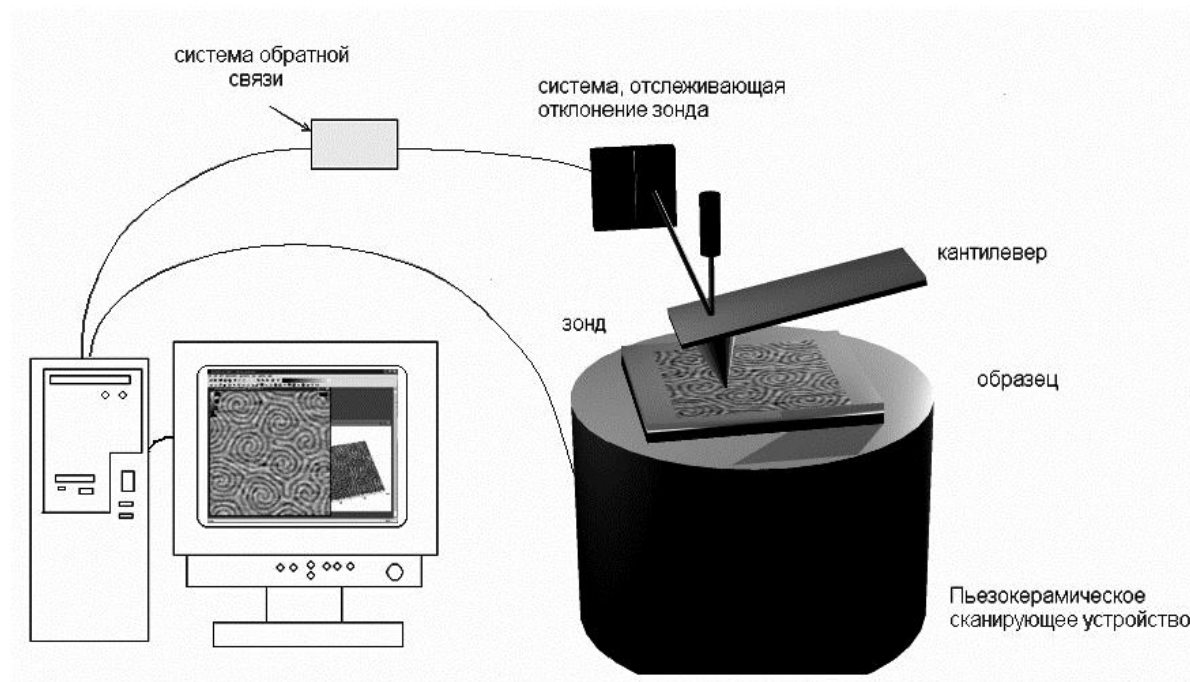
При сканировании система обратной связи перемещает зонд в направлении  $Z$ , поддерживая на заданном уровне сигнал, соответствующий амплитуде рабочего типа взаимодействия. Во всех этих микроскопах анализ соответствующего взаимодействия осуществляется при поддержании постоянным зазора между зондом и образцом 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. 24. 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



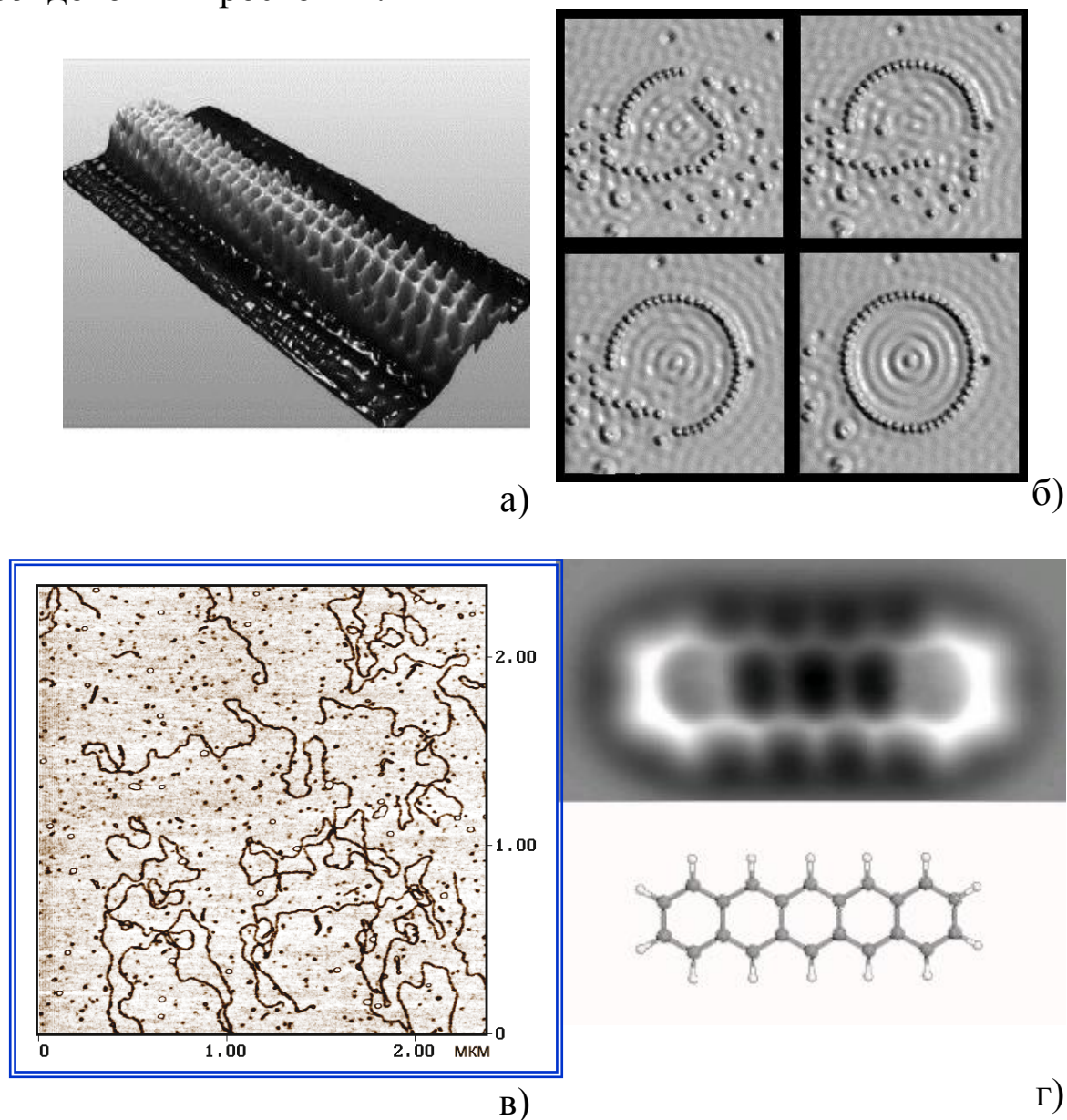
фиксируется на мониторе. Разностный сигнал верхнего и нижнего сегментов проходит через пропорциональные и интегральные звенья обратной связи, сравнивается с опорным, их разность усиливается и подается на Z-электрод пьезоманипулятора. В результате образец смещается в вертикальном направлении. Сигнал, поступающий в компьютер и монитор, дает информацию о поверхности (рис. 18).



*Рис. 18. Устройство зондового микроскопа*

В АСМ возможен и режим прерывистого контакта. При этом используют дополнительный пьезоманипулятор, возбуждающий вынужденные колебания кантилевера. 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 направ-

лениям, а время воздействия мало — порядка  $10^{-5}$  с. Однако исследователи стремятся уменьшить величины сил взаимодействия зонд-образец, что является актуальной проблемой. На рис. 19 приведены изображения нанобъектов, полученные с помощью зондовой микроскопии.



*Рис. 19: а) СТМ изображение одностенной углеродной нанотрубки, б) СТМ изображение 48 атомов Fe на поверхности меди Cu, в) АСМ изображение ДНК на слюде, г) АСМ изображение отдельной молекулы (для увеличения разрешения АСМ на кончике зонда разместили одну молекулу CO)*

Результаты, получаемые при использовании сканирующей зондовой микроскопии:

- рельеф поверхности;
- картина распределения латеральных сил;
- картина распределения сбоев фазы колебаний;
- картина распределения поверхностного потенциала;
- картина распределения емкостного контраста;
- картина распределения проводимости поверхности;
- картина распределения микротвердости поверхности;
- картина распределения магнитных свойств поверхности;
- определение толщины жидкого адсорбционного слоя;
- определение вольт-амперной характеристики.

Зондовая микроскопия позволяет не только наблюдать нано-объекты, но и воздействовать на них (рис. 20).

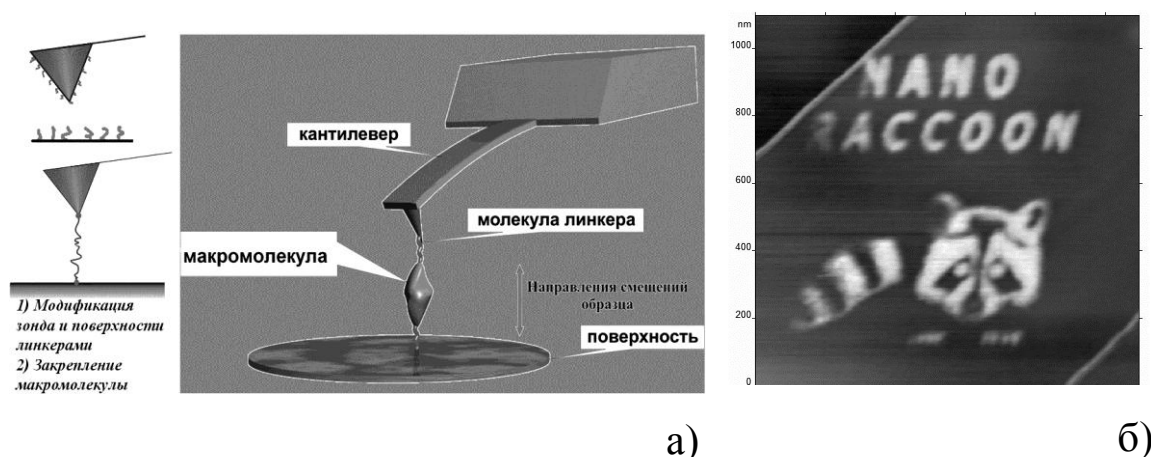


Рис. 20: а) растяжение одиночных полимерных молекул;  
 б) частичное локальное анодное окисление графита  
 (размер картинки 1 мкм)

**Дифракционные методы.** Они 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.

**Рентгенография.** Взаимодействие рентгеновских лучей с кристаллами, частицами металлов, молекулами ведет к их рассеиванию. Из начального пучка лучей с длиной волны  $\lambda \sim 0,5\text{--}5 \text{ \AA}$  возникают вторичные лучи с той же длиной волны, направление и

интенсивность которых связаны со строением рассеивающего объекта (рис. 21). 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.

Падающее рентгеновское излучение

Дифрагированное рентгеновское излучение

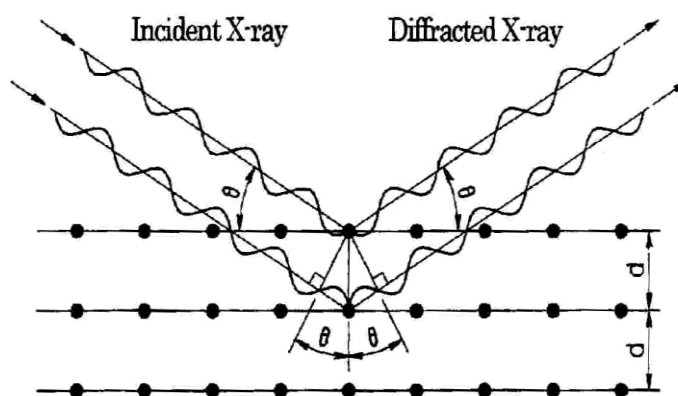


Рис. 21. Взаимодействие рентгеновских лучей с кристаллами

*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  $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ , 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.

*Расширенная адсорбция рентгеновских лучей.* Метод основан на измерении околоабсорбционного края. 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.

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

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

*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 в масс-спектрометре ионы вводятся в виде ионного пакета через сетку в анализатор и «дрейфуют» вдоль анализатора к коллектору так, что тяжелые ионы отстают от легких. Идет расслоение пакета, обусловленное тем, что в исходном пакете энергия всех ионов одинакова, а их скорости и, следовательно, времена пролета/анализатора обратно пропорциональны квадратному корню из массы.

*Фотоэлектронная спектроскопия.* Метод основан на измерении энергии спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии. Анализируется испускание электронов твердыми телами под действием фотонов. 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 данном разделе рассмотрены не все методы, которые используются в анализе наночастиц разных элементов, поскольку они представлены в курсах, посвященных физико-химическим методам анализа молекулярных и надмолекулярных структур.

#### **4. Методы получения и стабилизации наночастиц**

Особенностью наночастиц является то, что частицы металлов размером менее 10 нм являются системами, обладающими избыточной энергией и высокой химической активностью. Запасенная энергия таких объектов определяется в первую очередь нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов.

Как правило, высокая активность наночастиц металлов приводит к тому, что их существование в свободном виде, без взаимодействия с окружающей средой возможно только в вакууме. Поэтому получаемые структуры необходимо стабилизировать за счет взаимодействия поверхностных атомов с различными молекулярными объектами.

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.

**Химическое восстановление.** В качестве соединений металлов обычно используют их соли, в качестве восстановителей — алюмогидриды, борогидриды, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот. Как пример можно привести получение частиц золота. Готовятся три раствора: а) золотохлористоводородной 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.

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  $-0,5 \text{ В} < -E < -1,0 \text{ В}$ . Установлено, что восстановление ионов металлов происходит с участием комплексов с мостиковыми связями  $\text{M} \dots \text{H} \dots \text{B}$ , образование которых способствует последующему переносу атома водорода и разрыву мостиковой связи, окислительно-восстановительному процессу и разрыву связи  $\text{B}-\text{H}$  с образованием  $\text{BH}_3$ . Полученный боран гидролизуеться или каталитически разлагается на поверхности частиц металлов.

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.

Частицы серебра размером от 2 до 7 нм получены электрохимическим растворением металлического анода (пластина серебра) в апротонном растворе тетрабутиламмонийбромида в ацетонитриле. Установлено, что на этот процесс влияют такие характеристики, как плотность тока и природа катода. Так, при высоких плот-

ностях 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  $1,7\pm 0,4$  нм. При восстановлении ионов серебра, стабилизированных тетрабутиламмонийбромидом, происходит образование наночастиц металла и их осаждение на катодах, в качестве которых использовали платину и алюминий. При использовании платиновых катодов образуются сферические наночастицы серебра. На катоде из алюминия формируются и осаждаются только пленки (рис. 22).

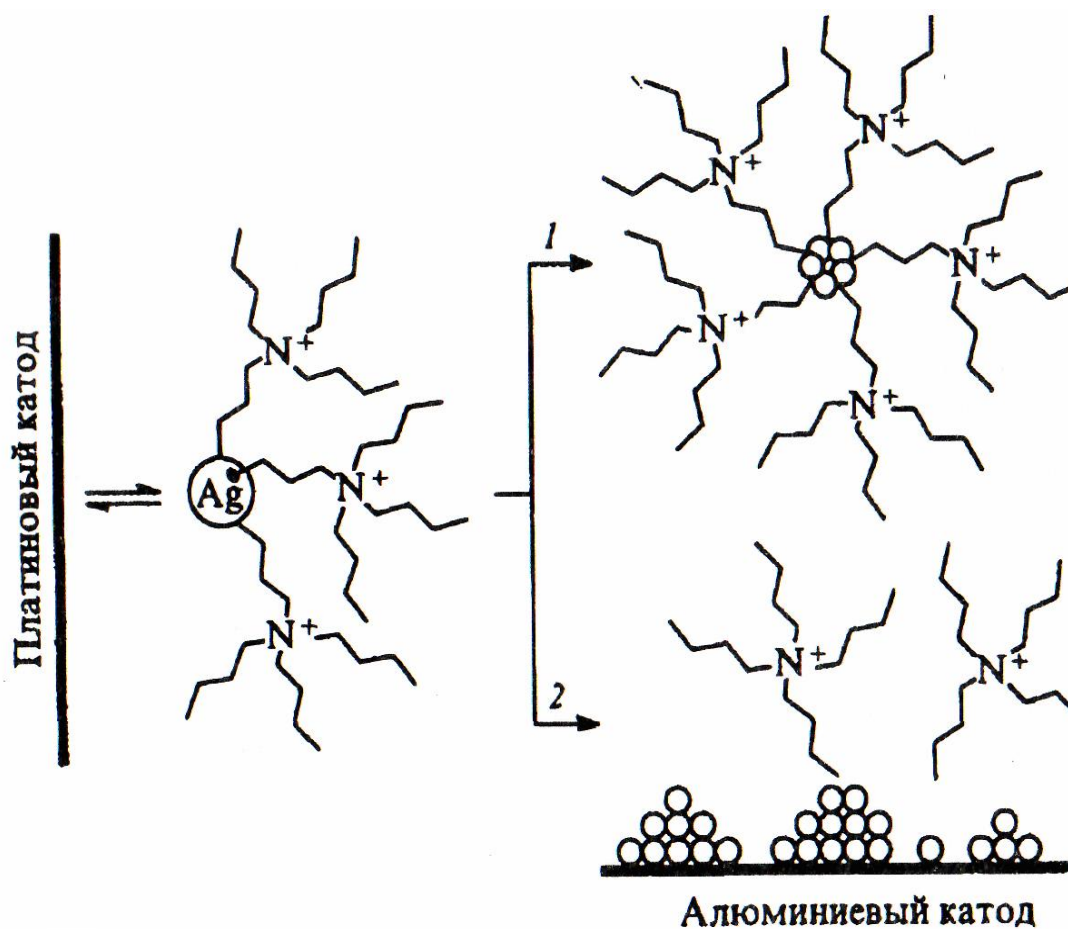


Рис. 22. 1 – образование частиц серебра;  
2 – формирование пленки

Для получения наночастиц металлов и их соединений используют мицеллы, эмульсии и дендримеры, которые можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие синтезировать частицы определенных размеров.



**Мицеллы** — частицы в коллоидных системах, состоят из нерастворимого в данной среде ядра очень малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя.

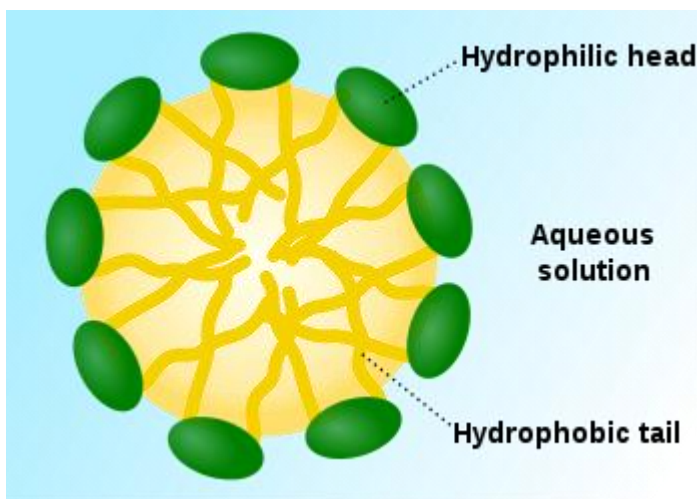


Рис. 23. Мицелла

**Дендримеры** — древообразные полимеры (греч. *dendron* — дерево), молекулы которых имеют большое число разветвлений.

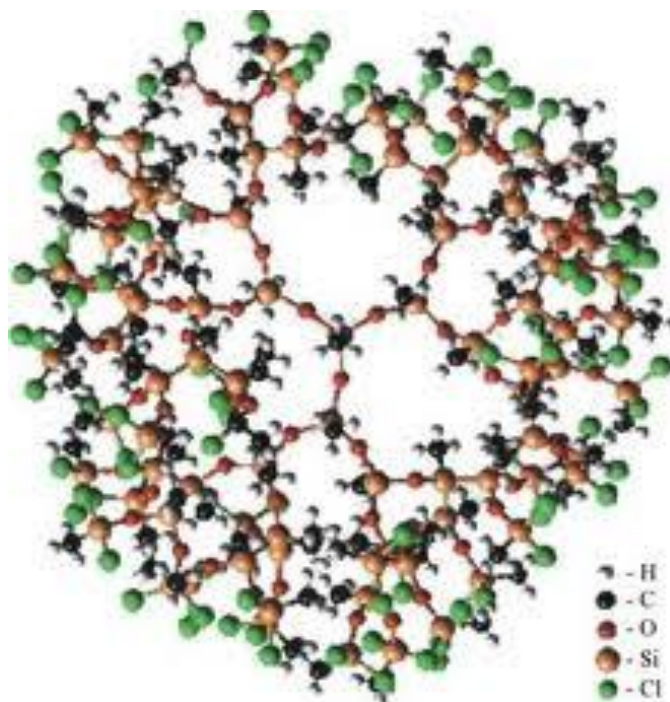


Рис. 24. Дендример

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). Смешива-

ние растворенного в изооктане АОТ с определенным количеством водного раствора  $\text{BiOClO}_4$  приводило к образованию обращенных мицелл. Мицеллярный раствор  $\text{NaBH}_4$  готовили аналогичным образом при таком же соотношении  $w = [\text{H}_2\text{O}]:[\text{АОТ}]$ . Оба раствора смешивали в атмосфере аргона. После перемешивания и выдерживания 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  $3,2 \pm 0,35$  нм. Если для защиты от окисления кристаллических частиц висмута использовали полимеры, то размер частиц увеличивался до 20 нм.

Оригинален метод использования полиэтилена высокого давления для стабилизации наночастиц металлов. Полиэтилен имеет пустоты, в которых могут стабилизироваться наночастицы. Увеличение доступности пустот достигалось диспергированием полимера в нагретом углеводородном масле. Молекулы масла проникают вглубь полимерных глобул и делают их более доступными для металлсодержащих соединений, при термодеструкции которых и образуются наночастицы металлов. Метод позволяет получать порошкообразные металлсодержащие полимеры.

К рассматриваемым методам получения наночастиц металлов с участием мицелл и дендримеров тесно примыкают синтезы в пористых структурах. Наночастицы серебра и сульфида серебра получены в наноразмерных полостях перфторированных иономерных мембран. 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.

В настоящее время для формирования наночастиц металлов активно используются пористые неорганические материалы типа **цеолитов** (рис. 25). 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.

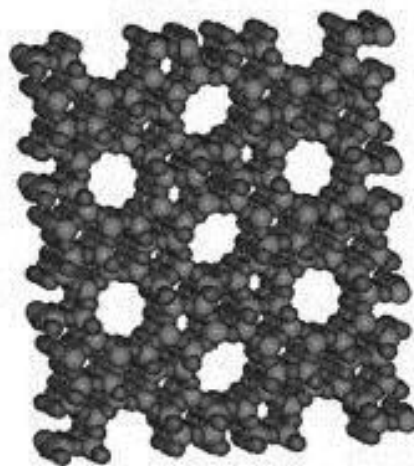
Другой, более широко применяемый метод основан на химических превращениях введенных в поры предшественников в виде соли металла металлокомплексных и металлоорганических соединений.

Подобным путем, например, в каналах молекулярных сит были получены нанопроволоки диаметром 3 нм и длиной в сотни раз больше.

**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.

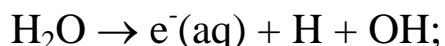
Фото- и радиационно-химическое восстановление по сравнению с химическим имеет определенные преимущества. Оно отличается большей чистотой образуемых наночастиц, так как отсутствуют примеси, получающиеся при использовании химических восстановителей. Кроме того, при фото- и радиационно-химическом восстановлении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

Фотохимическое восстановление в растворах наиболее часто применяют для синтеза частиц благородных металлов. При получении подобных частиц из соответствующих солей в качестве среды используют их растворы в воде, спирте и органических

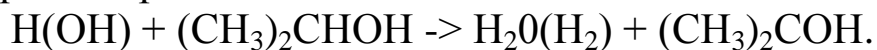


*Рис. 25. Цеолиты  
— большая группа близких  
по составу и свойствам  
минералов, водные алюмосиликаты  
кальция и натрия*

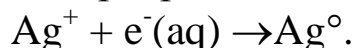
растворителях. В этих средах под воздействием света образуются активные частицы:



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



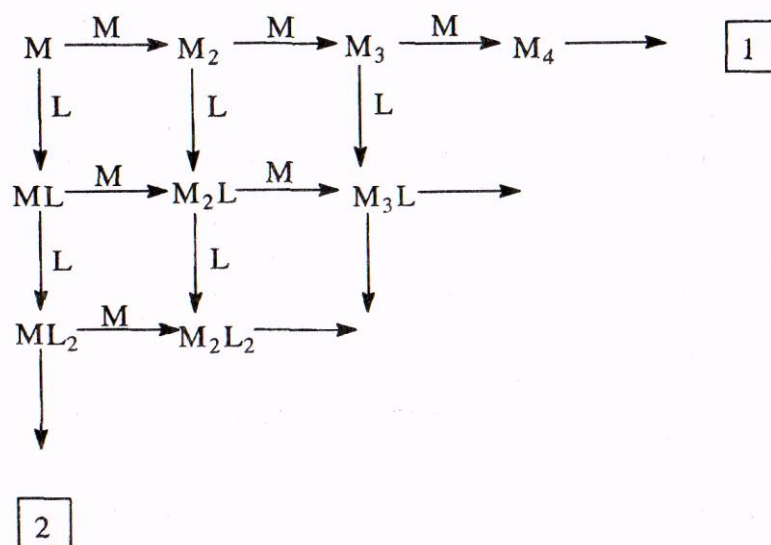
Сольватированный электрон взаимодействует, например, с ионом серебра и восстанавливает его до металла:



**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. 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.

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:



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 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.

**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. К физическим

способам синтеза наночастиц металлов принято относить методы, использующие низкотемпературную плазму, молекулярные пучки и газовое испарение, катодное распыление, ударные волны, электровзрыв, лазерную электродисперсию, сверхзвуковые струи, механическое диспергирование в его различных вариантах.

## 5. Основные объекты нанохимии

### 5.1. Металлические нанокластеры

Одним из распространенных методов получения наночастиц металлов является лазерное испарение атомов с поверхности (рис. 26).

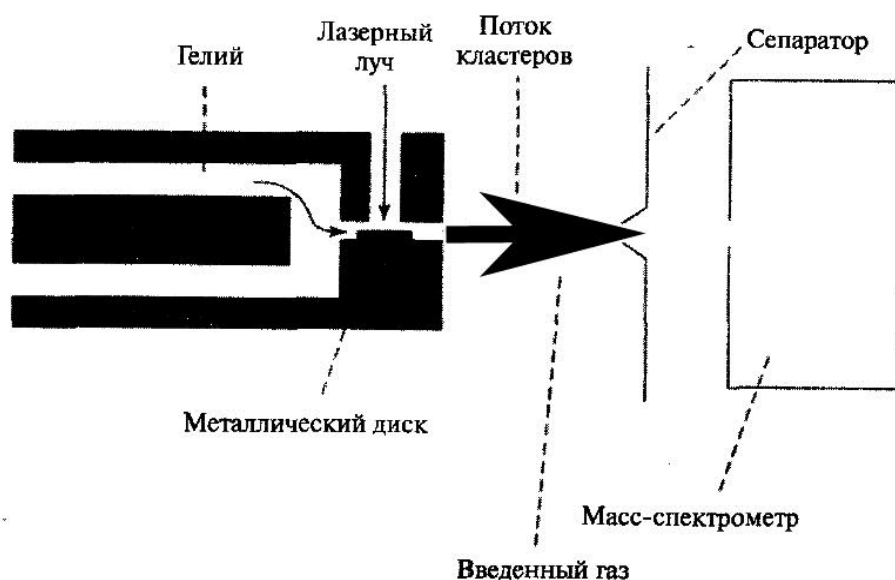
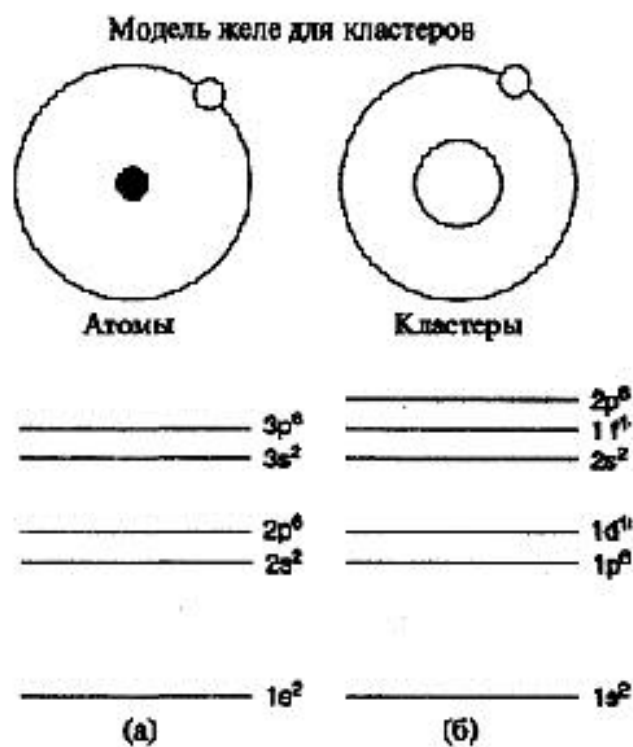


Рис. 26. Установка для получения наночастиц металлов лазерным испарением атомов с поверхности

Исследование масс-спектров потока получаемых наночастиц свинца показало, что кластеры из 7 и 10 атомов более вероятны, чем другие. Это означает, что они более стабильны, чем кластеры других размеров. Эти числа (для других элементов они могут иметь другие значения) называют электронными магическими числами. Их наличие позволяет рассматривать кластеры как суператомы, что и обусловило появление для описания металлических кластеров «модели желе».

В «модели желе» кластер атомов рассматривается как один большой атом. Положительный заряд ядра каждого атома кластера считается равномерно распределенным по шару с объемом, равным объему кластера. Такая сферически симметричная потенциальная яма моделирует потенциал взаимодействия электронов с ядрами. Таким образом, энергетические уровни кластера могут быть получены путем решения уравнения Шредингера для описанной системы, аналогично тому, как это делается для атома водорода. На рис. 27 показаны схемы энергетических уровней атома водорода и системы со сферически симметричным распределением положительного заряда. Верхние индексы относятся к количеству электронов, заполняющих данный энергетический уровень. Электронные магические числа соответствуют полному количеству электронов суператома, при которых верхний энергетический уровень заполнен до конца. Заметим, что порядок уровней в модели желе отличается от такового в атоме водорода. В этой модели магические числа соответствуют кластерам с такими размерами, при которых все уровни, на которых есть электроны, заполнены до конца.

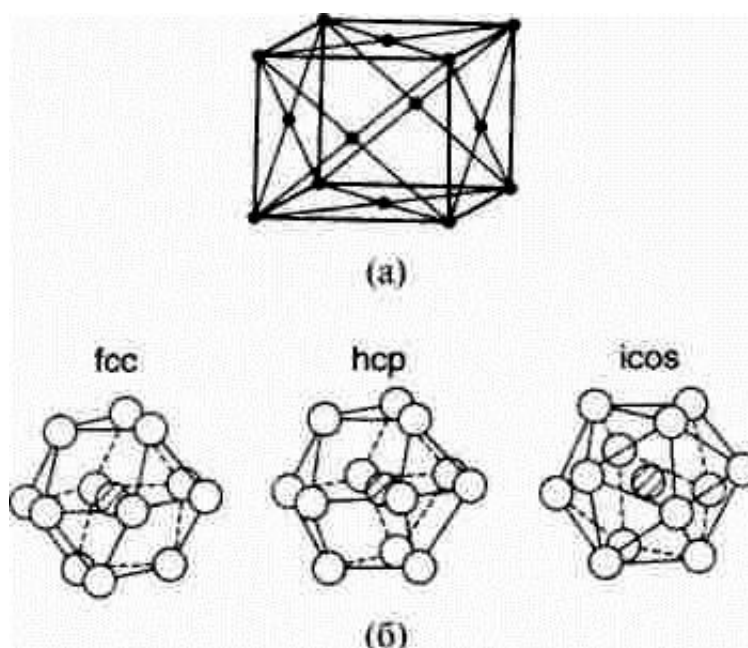


*Рис. 27. Сравнение энергетических уровней атома водорода и малоатомного кластера в модели желе*

Электронные магические числа атомов He, Ne, Ar, Kr составляют 2, 10, 18, 36 соответственно (уровни Kr на рисунке не показаны) и 2, 18, 40 — для кластеров.

Альтернативная модель, используемая для вычисления свойств кластеров, рассматривает их как молекулы и применяет для вычислений существующие теории молекулярных орбиталей, такие как теория функционалов плотности.

Кристаллическая структура наночастицы обычно такая же, как и у объемного материала, но с несколько отличающимся параметром решетки (рис. 28).



*Рис. 28. Геометрическая структура:  
(а) — элементарная ячейка объемного алюминия,  
(б) — три возможные структуры кластера Al13*

Рентгеновская дифракция для частицы алюминия размером 80 нм показывает элементарную ячейку ГЦК-решетки, изображенную на рис. 35 а, такую же, как и у объемного алюминия. Однако в некоторых случаях малые частицы с размерами  $< 5$  нм могут иметь другую структуру. Интересно рассмотреть алюминиевый кластер из 13 атомов, так как это — магическое число. На рис. 35 б показаны три возможных расположения атомов в кластере. На основе критерия максимизации количества связей при минимизации объема и того факта, что в объеме структурой



алюминия является ГЦК, можно ожидать, что структура такой наночастицы также будет ГЦК. Однако вычисления молекулярных орбиталей по методу функционалов плотности предсказывают, что наименьшую энергию имеет икосаэдрическая форма, то есть вероятно изменение структуры.

Следует отметить, что структура изолированной наночастицы может отличаться от лиганд-стабилизированной структуры.

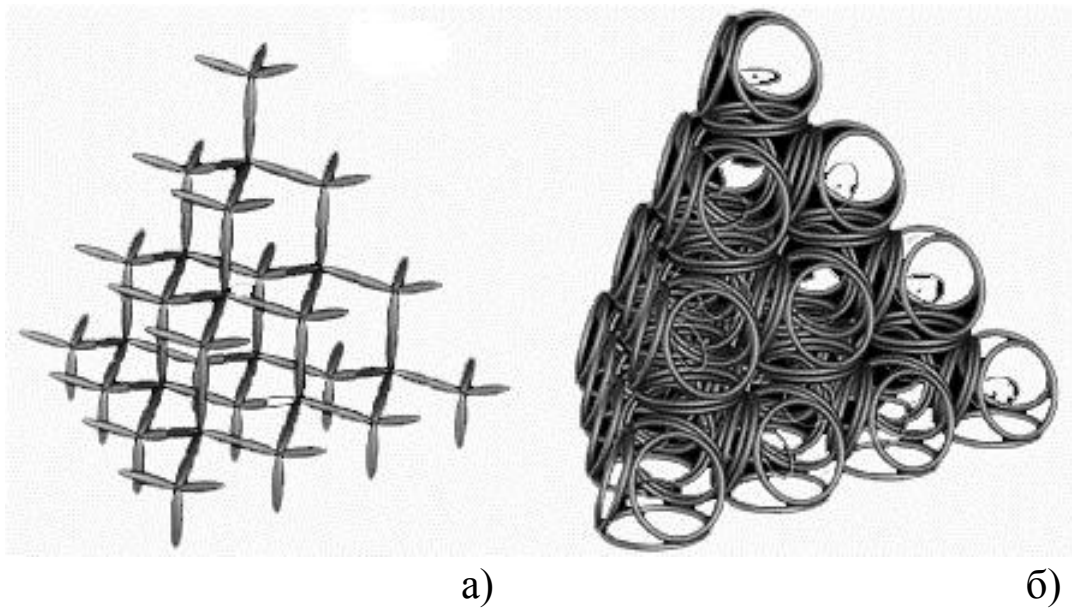
Кластеры разных размеров имеют разную электронную структуру и, соответственно, разные расстояния между уровнями. Средняя энергия будет определяться не столько химической природой атомов, сколько размером частицы.

Из-за того что электронная структура наночастицы зависит от ее размеров, способность реагировать с другими веществами также должна зависеть от ее размеров. Этот факт имеет большое значение для проектирования катализаторов.

## 5.2. Углеродные наноструктуры

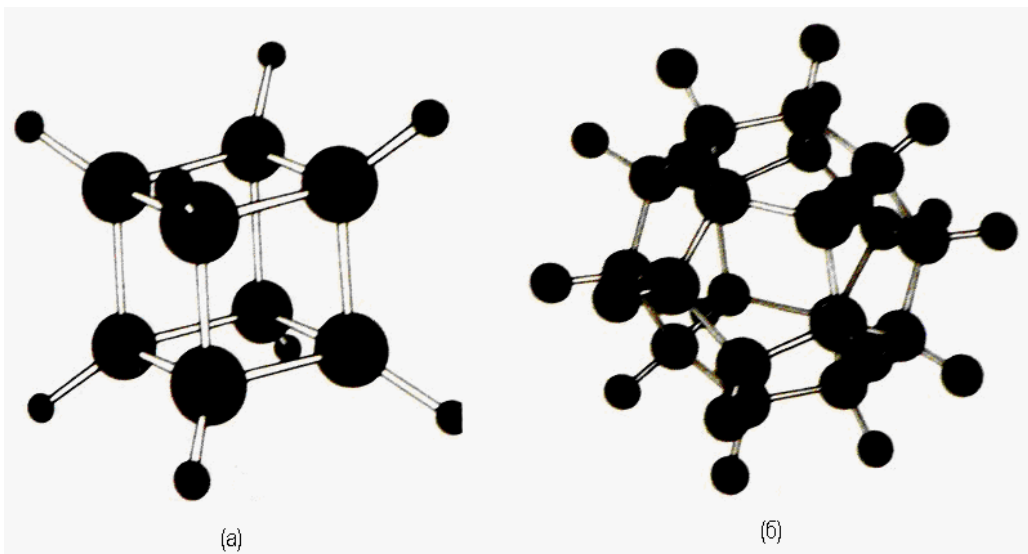
Углерод существует в нескольких аллотропных модификациях. Прежде всего это алмаз — гигантская молекула, состоящая только из атомов углерода, связанных ковалентными связями. Модель Снелсона объясняет прочность алмаза непроницаемостью орбит материальной волны и особой прочностью ковалентных связей. «Парадокс алмаза заключается в рекордной плотности упаковки атомов его ненапряжённой структуры. Я объясняю твёрдость алмаза сопротивлением электронных орбит деформации. Это демонстрация того, что электронные облака не могут проникать друг в друга подобно пару или призракам».

В настоящее время созданы и выпускаются структуры, называемые наноалмазами. **Наноалмаз**, *иначе* ультрадисперсный алмаз (англ. nanodiamond), — углеродный нанокристаллический материал с кристаллической структурой алмаза. Кристаллит наноалмаза состоит из алмазного ядра (размер 1–10 нм), покрытого оболочкой луковичного углерода, в котором атомы углерода находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии. Между ними может находиться гибридный слой, в котором атомы углерода находятся как в состоянии  $sp^3$ , так и в состоянии  $sp^2$ -гибридизации.



*Рис. 29: а — упаковка атомов углерода в алмазе,  
б — модель Снелльсона*

В 1964 г. Фил Итон из Чикагского университета синтезировал молекулу  $C_8H_8$ , представленную на рис. 30а, названную кубаном. В 1983 г. Л. Палетт из университета Огайо синтезировал молекулу  $C_{20}H_{20}$  додекаэдрической формы, показанную на рис. 30б, которая образована соединением пятиугольников из углерода с углами между  $C-C$ -связями, составляющими от  $108^\circ$  до  $110^\circ$ .

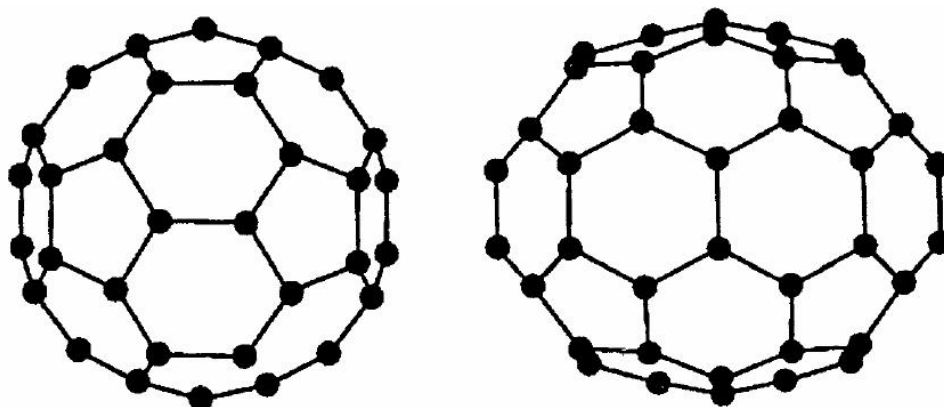


*Рис. 30: а) — структура кубической углеводородной молекулы кубана  $C_8H_8$ , и б) — додекаэдрической молекулы  $C_{20}H_{20}$*

Синтез этих углеводородных молекул с углами, отличными от стандартных углов гибридизации, был важным шагом на пути создания углеродных наноструктур, также требующих различных углов между связями.

Для получения кластеров углерода может быть использовано лазерное испарение углеродной подложки в потоке гелия. При анализе масс-спектров полученных частиц углерода было установлено, что при количестве атомов  $N$  менее 30 образуются кластеры со всеми значениями  $N$ . Вычисления структуры малых кластеров методом молекулярных орбиталей показывают, что такие кластеры имеют линейную или замкнутую неплоскую моноциклическую геометрию.

В 1985 г. Гарри Крото и Ричард Смолли с сотрудниками сообщили, что в масс-спектрах паров графита, полученных его испарением под лазерным пучком, имеется ряд интенсивных пиков, отвечающих кластерам (или многоатомным молекулам) углерода. Наиболее стабильными из них оказались  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (рис. 31).



*Рис. 31. Структура молекулы  $C_{60}$  и  $C_{70}$*

Молекула  $C_{60}$  была названа фуллереном по имени архитектора и изобретателя Р. Бакминстера Фуллера, сконструировавшего геодезический свод, напоминающий структуру  $C_{60}$ . Она имеет 12 пентагональных (пятиугольных) и 20 гексагональных (шестиугольных) симметрично расположенных граней, образующих форму, близкую к шару. На самом деле геометрия молекулы фуллерена ближе к форме футбольного мяча, также состоящего из пяти- и шестигранных фасеток. Эти шарообразные молекулы

могут соединяться друг с другом в твердом теле с образованием гранцентрированной (ГЦК) кристаллической решетки. Расстояние между центрами ближайших молекул в гранцентрированной решетке, удерживаемых слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, составляет около 1 нм. Поскольку  $C_{60}$  растворим в бензоле, его монокристалл можно вырастить при медленном выпаривании раствора  $C_{60}$  в бензоле.

В ГЦК-структуре фуллеренов 26% объема элементарной ячейки пусто, так что щелочные атомы могут легко разместиться в пустотах между сферическими молекулами вещества. Если кристаллы  $C_{60}$  и металлический калий поместить в откачанную трубку и нагреть до  $400^\circ C$ , пары калия диффундируют в пустоты с образованием соединения  $K_3C_{60}$ . Кристалл  $C_{60}$  — диэлектрик, а при легировании щелочными атомами становится проводником. Связано это с тем, что атомы калия ионизируются до  $K^+$ , а их электроны связываются с  $C_{60}$ , который становится отрицательным ионом  $C_{60}^{3-}$ . Таким образом, каждая молекула  $C_{60}$  получает три лишних электрона, слабо связанных с молекулой и способных передвигаться по кристаллу, что делает  $C_{60}$  электропроводным.

Кроме легирования, свойства фуллерена могут варьироваться под действием химической модификации различными органическими соединениями.

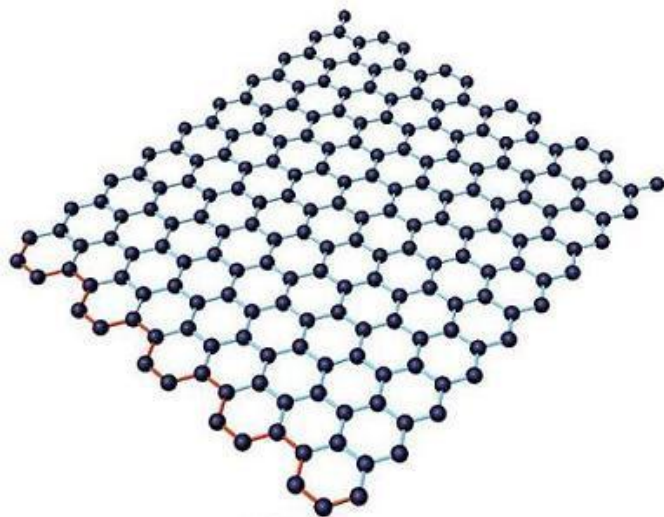


Рис. 32. Структура графена

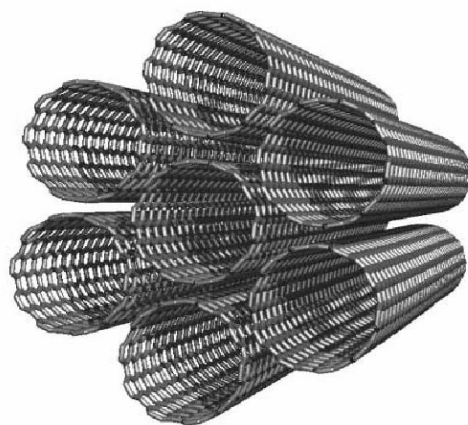
Весьма популярной в наши дни является другая углеродная наноструктура — **графен** (англ. graphene) — плоский слой  $sp^2$ -гибридных атомов углерода толщиной в один атом, образующих гексагональную решетку; двумерная форма углерода. Его можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла (рис. 32).

Ранее считалось, что двумерные структуры не могут существовать в свободном состоянии вследствие высокой поверхностной энергии и должны превращаться в трехмерные, хотя и могут быть стабилизированы в результате нанесения на подложку. До 2004 г. получить их экспериментально не удавалось. Сам графен удалось получить из графита именно с помощью стабилизации монослоев подложками. Благодаря слабому связыванию между графитовыми слоями удалось последовательно расщепить графит на все более тонкие слои с помощью липкой ленты, а затем, растворив ее, перенести графеновые фрагменты на кремниевую подложку. Этот метод не предполагает использования масштабного производства, поскольку это ручная процедура.

Среди других способов можно выделить основанные на эпитаксиальном росте при термическом разложении карбида кремния, на эпитаксиальном росте на металлических поверхностях, а также на химическом раскрытии нанотрубок.

Графен обладает большой механической жесткостью и хорошей теплопроводностью ( $\sim 1$  ТПа и  $\sim 5 \times 10^3$  Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> соответственно).

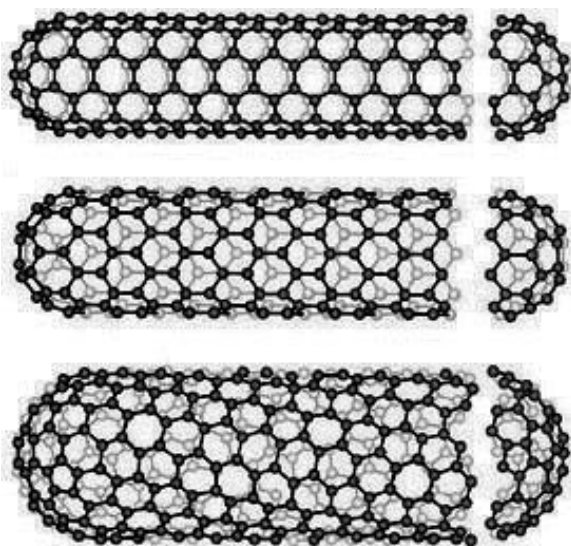
Интерес к графену основывается на его электронных свойствах. Так, в нем реализуется баллистический (т. е. практически без рассеяния) транспорт электронов, на характеристики которого подложка и окружающая среда влияют весьма слабо. Высокая подвижность носителей заряда (максимальная подвижность электронов среди всех известных материалов) делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности как будущую основу нанoeлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах. Свойства графена могут варьироваться под действием химической модификации. Наиболее реакционноспособными являются края графеновых фрагментов, однако можно добиться и



*Рис. 33. Вид углеродных нанотрубок*

полной или частичной функционализации всего фрагмента. Например, графен может быть гидрирован до графана.

Интересными наноструктурами с широким потенциалом применения являются **углеродные нанотрубки (УНТ)**. Этот объект можно представить себе как лист графена, свернутый в цилиндр (рис. 33).



*Рис. 34. Формы цилиндрических УНТ*

В зависимости от способа свертывания графенов существуют три формы цилиндрических УНТ: ахиральные типа «кресло» (две стороны каждого гексагона ориентированы перпендикулярно оси УНТ), ахиральные типа «зигзаг» (при параллельном положении к оси) и хиральные (любая пара сторон гексагона расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°) (рис. 34).

Кроме того, существует ряд структур УНТ, определяемый рядом факторов (рис. 35).

Факторы, определяющие морфологию УНМ:

- способ синтеза
- исходные компоненты
- технологические режимы синтеза

Упорядоченные структуры

а – нановолокно «столбик монет»  
 б – нановолокно «стопка конусов»  
 в – нанотрубка «стопка чашек»  
 г – нанотрубка «русская матрешка»  
 д – бамбукообразное нановолокно  
 е – нановолокно со сферическими секциями  
 ж – нановолокно с полиэдрическими секциями

*Рис. 35. Многообразие структур УНТ*

Среди всего многообразия форм следует выделить 2 основных типа УНТ: одно-(ОУНТ) и многослойные (МУНТ). Последние различаются способом формирования трубки (рис. 36).

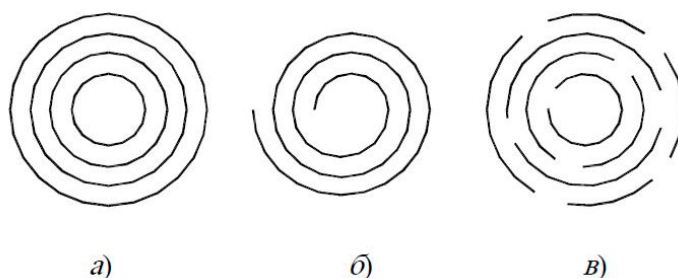


Рис. 36. Модели строения МУНТ:  
а) матрешка, б) рулон, в) папье-маше

Не следует считать углеродные нанотрубки идеальными цилиндрическими объектами. В УНТ отмечено три класса дефектов: топологические; связанные с регибридизацией и связанные с ненасыщенными связями.

Первые из них возникают при введении в стенки УНТ 5- или 7-членных циклов вместо 6-членных циклов (рис. 37).

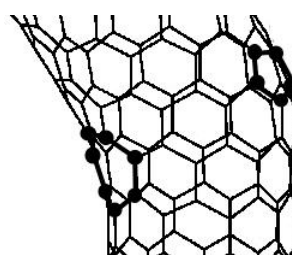


Рис. 37. Дефекты строения УНТ

Часто наблюдается появление спаренных 5- и 7-членных циклов, что ведет к изменению диаметра, искривлению и изгибу УНТ. Считается, что во многих процессах синтеза УНТ возникновение таких дефектов является неизбежным из-за высоких скоростей образования трубок, а концентрация дефектов составляет несколько атомных процентов.

Образование изогнутых, разветвленных, кольцеобразных, змеевидных, спиральных ОУНТ, а также трубок переменного диаметра может происходить только при наличии топологических дефектов. Конические частицы также образуются вследствие внедрения топологических дефектов, в частности — пятиугольников.

Кроме того, дефекты могут быть связаны с химической модификацией поверхности, что приводит к разрыву одних и формированию новых химических связей (рис. 38).

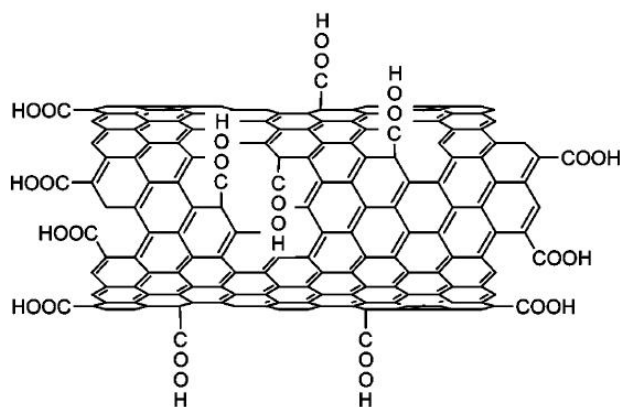


Рис. 38. Химически модифицированные УНТ

**Механические и термические свойства** идеальных ОУНТ являются выдающимися (таблица 3) и определяются несколькими факторами:

- необычно высокой прочностью  $sp^2$ -связей С–С;
- рекордно большой плотностью упаковки атомов в графенах;
- отсутствием или малой плотностью дефектов структуры (именно наличие неизбежно образующихся дефектов делает реальную прочность, например, стали в 50–100 раз ниже рассчитанной теоретически для бездефектного материала).

Таблица 3

**Механические свойства материалов**

Характеристика	Графит	Углеродные волокна	МУНТ	ОУНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3–7	300–600	300–1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200–800	500–1000	1000–5000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	2–4	200–300	150–750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100–400	250–500	500–2500	26
Предельное растяжение, %	10	1–3	20–40	20–40	26



Особое значение имеет то, что для УНТ характерна низкая плотность:  $1,4 \text{ г/см}^3$  для ОУНТ,  $1,8 \text{ г/см}^3$  для МУНТ. Механические свойства МУНТ, как видно из данных таблицы, отличаются от свойств ОУНТ. Разрушение при растяжении МУНТ начинается с внешнего слоя. Механические свойства (в частности, модуль Юнга) МУНТ типа «ламповых абажуров» при их малой длине и малой величине угла конусности по расчетам могут превосходить таковые для ОУНТ и МУНТ с цилиндрическими стенками. При увеличении длины и угла конусности ситуация становится обратной.

Теплопроводность индивидуальных ОУНТ очень высока. Расчетная величина коэффициента теплопроводности однослойных нанотрубок максимальна при 100 К и достигает  $37 \text{ кВт/(м}\cdot\text{К)}$ , что близко к абсолютному максимуму, найденному для алмаза и составляющему  $41 \text{ кВт/(м}\cdot\text{К)}$  при 104 К. При комнатной температуре теплопроводность нанотрубок ниже этих величин, но зато превышает показатели алмаза и составляет  $6,6 \text{ кВт/(м}\cdot\text{К)}$ . Прямые измерения теплопроводности многослойных углеродных нанотрубок при комнатной температуре дали величину, превышающую  $3 \text{ кВт/(м}\cdot\text{К)}$ . Эти значения соответствуют теплопроводности алмаза или превосходят ее, но отличаются тем, что проявляются лишь в направлении вдоль оси УНТ.

**Методы получения УНТ:** дуговой способ, лазерное испарение графита, синтез из углеродсодержащих газов.

**Химия углеродных нанотрубок. Оценка реакционной способности.** Величина угла пирамидализации у боковой поверхности углеродных нанотрубок меньше, чем у фуллеренов, и составляет  $0,059 \text{ рад}$  для (15,0),  $0,075 \text{ рад}$  для (12,0) и  $0,090 \text{ рад}$  для (10,0). Даже у маленькой УНТ (8,0),  $\theta_{\text{п}} = 0,113 \text{ рад}$ . В отличие от фуллеренов, углеродные нанотрубки содержат графены, изогнутые только в одном направлении. Однако отличие угла пирамидализации от нуля определяет повышенную реакционную способность УНТ по сравнению с графитом.

Угол пирамидализации у «шапочек» УНТ всегда больше, чем у боковых стенок, поэтому атомы углерода на «шапочках» проявляют большую реакционную способность, чем атомы боковых поверхностей.

Под химией углеродных УНТ принято понимать процессы их синтеза, очистки, модифицирования, солюбилизации, самосборки и полимеризации, а также морфологию и структуру модифицированных, солюбилизованных, супрамолекулярных и полимеризованных УНТ.

Модифицирование их может быть проведено несколькими путями, которые включают:

- раскрытие закрытых трубок путем их частичного окисления;
- функционализацию (присоединение к ним функциональных групп);
- реакции функциональных групп, присоединенных к углеродным нанотрубкам;
- заполнение внутренних полостей трубок различными веществами;
- химические реакции в их полости;
- замещение атомов углерода атомами других химических элементов;
- интеркалирование атомов и молекул «гостей» в ван-дер-ваальсовы полости трубок;
- адсорбцию и хемосорбцию газов и паров;
- декорирование внешних поверхностей трубок другими веществами и использование их в качестве матриц.

Что дает модификация? Растворимость, химическое многообразие поведения, изменение морфологии и уменьшение дефектности, создание наноустройств и гибридных материалов.

### **5.3. Органические наноструктуры**

Наночастицы можно получить из больших органических молекул различных типов, а также из полимеров, состоящих из органических блоков.

Многие органические соединения с  $\pi$ -связью в монокристаллах и тонких пленках проявляют нелинейные оптические свойства третьего порядка, что дает возможность использовать их для преобразования видимого света в ультрафиолетовое излучение. Кроме того, они имеют очень маленькое время отклика на изменение интенсивности света. Это позволяет применять их для переключения светового луча между состояниями «включено» и

«выключено» в электрооптическом затворе (ячейке Керра), в котором приложение сильного электрического поля активирует двулучепреломление.

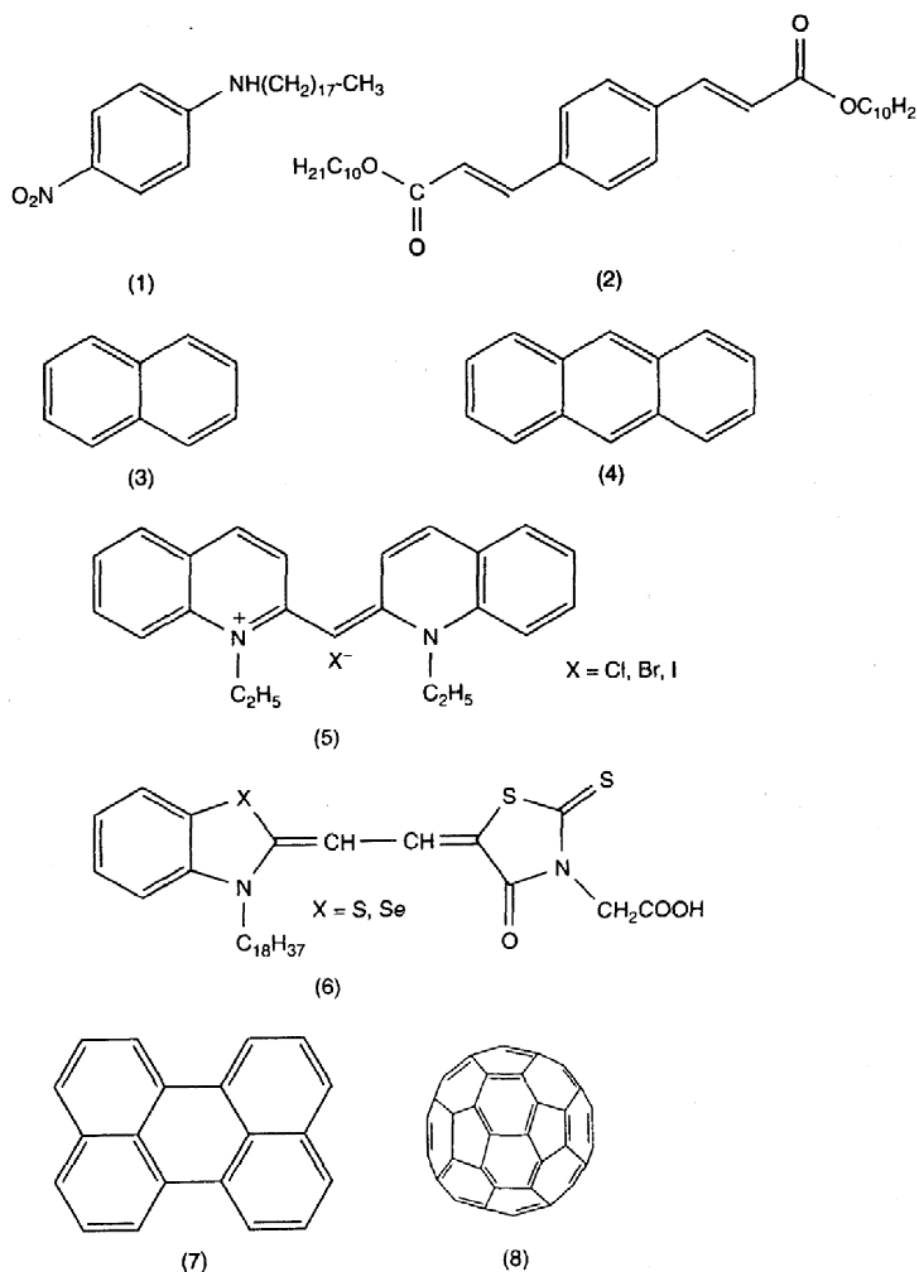
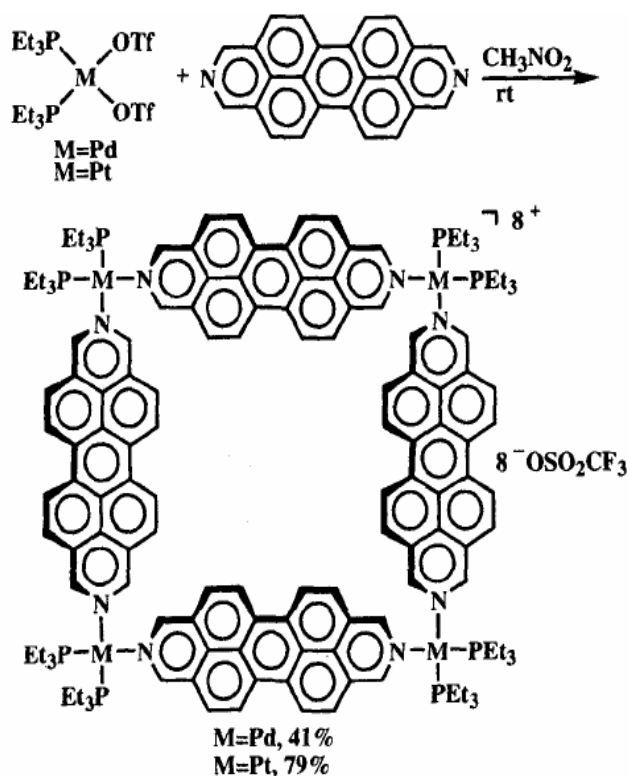


Рис. 39. Химические структуры органических соединений с  $\pi$ -связью, используемых для получения органических нанокристаллов: 1) *N*-октадецил-4-нитроанилин, 2) дидецил-1,4-фенилендиакрилат, 3) нафталин, 4) антрацен, 5) псевдоцианиновый роданиновый краситель (PIC), 6) мероцианиновый роданиновый краситель, 7) перилен, 8) фуллерен

Монокристаллы, содержащие связанные полимерные цепи, растянутые вдоль всей длины кристалла, могут быть удобным материалом для разработки молекулярных устройств.

Многие наночастицы, например частицы золота Au<sup>55</sup>, приготавливаются из металлов, которые в объемном виде являются хорошими проводниками электричества. Существуют и полимеры, которые хорошо проводят электричество, например полиацетилен. Их называют проводящими полимерами, или образно — органическими металлами. Многие полимеры, основанные на полианилине, по положению в электрохимическом ряду, который располагает вещества в порядке их электрохимических потенциалов или склонности к окислению, близки к серебру.

**Супрамолекулярные структуры** — это большие молекулы, образованные группировкой или связыванием нескольких меньших молекул.



*Рис. 40. Молекулярный квадрат, созданный самосборкой элементов из ациклического бисфосфана (вверху слева) и 2,9-дiazобензо[cd,lm]перилена (вверху справа). Et обозначает группу этила — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, а M может означать атом Pd или Pt.*

*Общий заряд (+8) структуры скомпенсирован восьмью противоионами -OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, как показано на рисунке*

Примером могут быть системы с высокой степенью симметрии в виде молекулярных квадратов, которые содержат переходные металлы.

Аналогичные конструкции были синтезированы в форме равносторонних треугольников, пятиугольников, шестиугольников и даже трехмерного октаэдра. Зачастую эти конфигурации могут образовываться в результате процесса самосборки. Использование процедуры самосборки в промышленности может привести к понижению себестоимости химических продуктов.

Квадратные супрамолекулярные структуры могут быть получены путем синтеза угловых подгрупп с последующим их присоединением к линейным подгруппам или к другим угловым подгруппам. Первый процесс использовался для получения конструкции, показанной на рис. 40, в которой переходными металлами являются палладий (Pd) или платина (Pt).

**Дендритные молекулы.** Такой тип структуры является фрактальным, а связанная с ним размерность имеет не целочисленное значение, например 2 или 3, а дробное.

Существуют молекулы, называемые дендритами, или каскадными молекулами, потому что они образуются в каскадном процессе. Схема получения дендритов начинается с трех различных диаминов. Сначала исходное соединение вступает в реакцию с винилцианидом ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ ), замещающим атомы водорода в амино-группах ( $\text{NH}_2$ ) на циано-группы  $\text{CN}$ , в результате чего образуется дицианпроизводное  $(\text{CN})_2\text{N}-\text{X}-\text{N}(\text{CN})_2$ . Это соединение затем вступает в реакцию с боргидридом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ), катализируемую ионами  $\text{Co}^{2+}$ , с образованием соединения  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{N}-\text{X}-\text{N}(\text{NH}_2)_2$  — второго поколения дендритной итерационной последовательности.

Далее цикл повторяется. Принято называть полимер, полученный за две итерации, соединением третьего поколения. Химические структуры  $\text{X}$  в *m*-фенилен и 2,6-пиридин разновидностях первоначального диаминового соединения  $\text{H}_2\text{N}-\text{X}-\text{NH}_2$  показаны в левой нижней части рис. 41.

Отдельные дендриты можно связывать в более крупные структуры, называемые супрамолекулярными дендритами. Такая процедура объединения называется супрамолекулярной самосборкой.

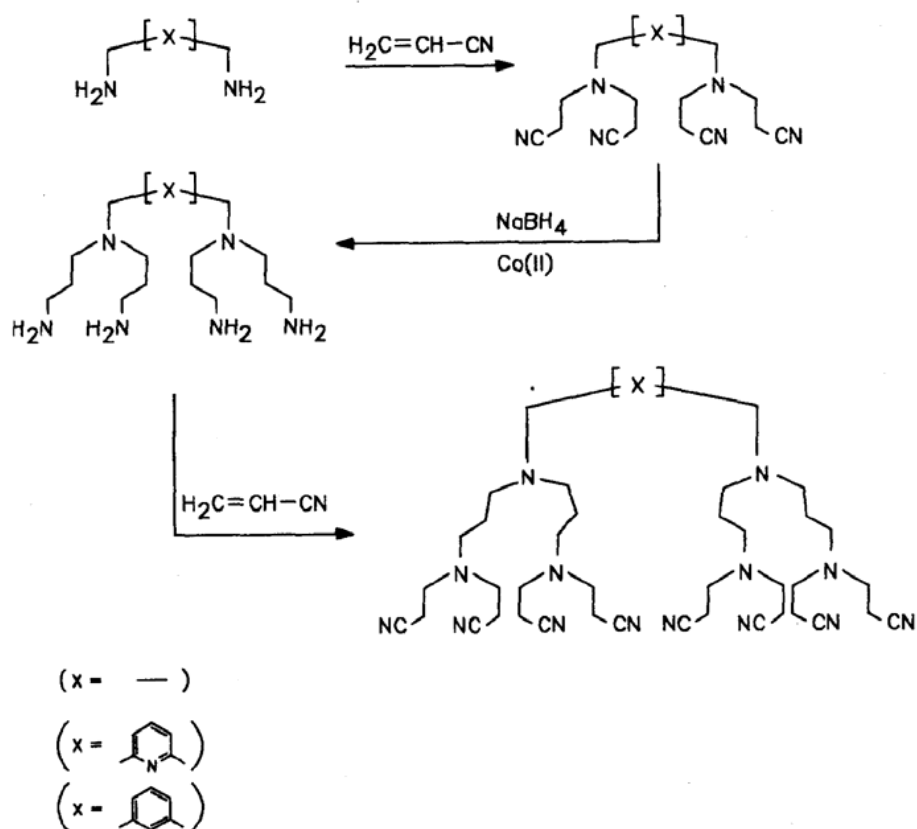


Рис. 41. Схема пошаговой самосборки полиаминовых дендритов посредством чередующихся этапов замены атомов водорода в аминогруппах на группы цианида ( $-\text{NH}_2 \Rightarrow \text{N}(\text{CN})_2$ ) и этапов добавления атомов водорода к азоту цианида ( $-\text{CN} \Rightarrow \text{CNH}_2$ )

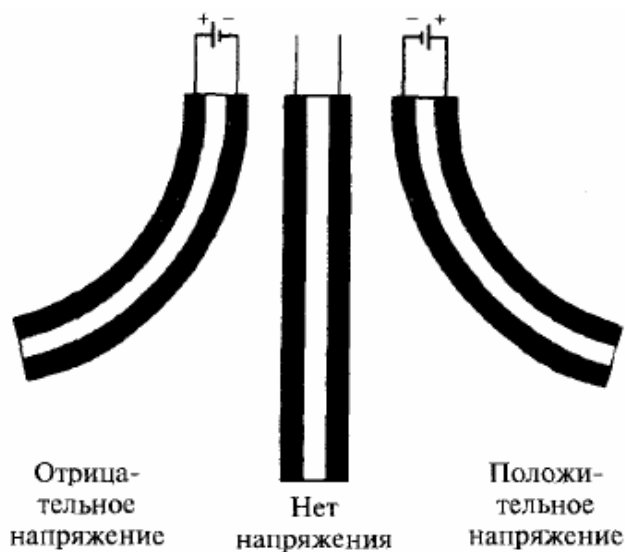
## 6. Наномашины и наноприборы

**Актуаторы** — это устройства, преобразующие электрическую энергию в механическую или наоборот. Известно, что однослойные углеродные нанотрубки при сообщении им электрического заряда деформируются. Создан основанный на этом свойстве актуатор, использующий лист из однослойных углеродных нанотрубок, продольные оси которых лежат в плоскости листа, но случайным образом разориентированы друг относительно друга. Две полоски соединялись друг с другом с помощью двустороннего скотча. Изолирующий пластиковый зажим скреплял листы сверху и фиксировал электрические контакты. Листы помещали в электролит из одномолярного раствора NaCl. Несколько вольт приложенного напряжения вызывает отклонение на

конце актуатора до сантиметра, которое меняет направление на противоположное при изменении полярности напряжения.

Подключение переменного напряжения вызывает колебания кантилевера. Этот тип актуатора называется биморфным пьезокантилеверным, потому что отклик устройства зависит от деформации противоположных электродов.

На рисунке показано состояние при положительном напряжении (справа), нейтральное состояние (в центре) и состояние при отрицательном напряжении (слева).



*Рис. 42. Схема актуатора, состоящего из двух листов однослойных нанотрубок, удерживаемых вместе двусторонним скотчем*

Молекула азобензола при облучении светом длиной волны 313 нм может изменить свою конформацию с транс-изомерной на цис-изомерную. Изомеры — это молекулы, состоящие из одинаковых атомов и имеющие то же самое количество связей, но различную равновесную конфигурацию. Облучая цис-изомер светом с длиной волны более 380 нм, можно вернуть цис-форму в первоначальную транс-форму. Эти две формы различаются оптическим спектром поглощения. Заметим, что цис-изомер короче, чем транс-изомер. Азобензол можно полимеризовать, и в полимерной форме он также может подвергаться транс-цис-превращению под действием 365-нанометрового излучения. Когда это происходит, длина полимерной цепочки уменьшается. Группа из Мюнхенского университета построила молекулярную машину, основанную на фотоизомеризации азобензольного полимера.

**Молекулярные и супрамолекулярные переключатели.** Молекулярные переключатели могли бы стать основой устройств

хранения информации и логических схем в компьютерах, использующих двоичную систему.

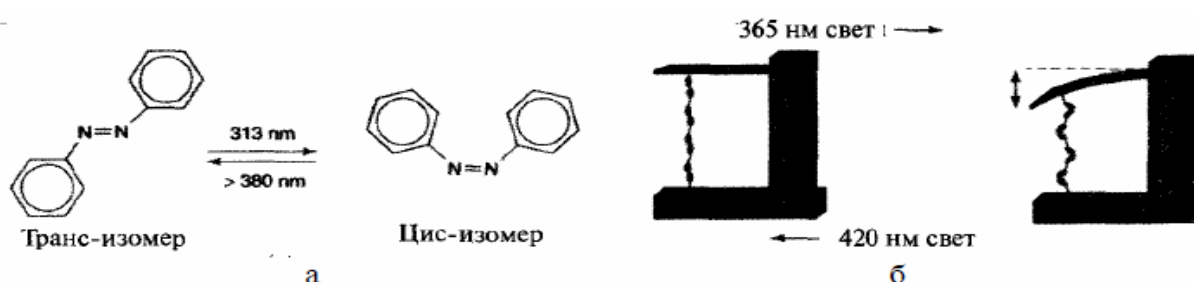


Рис. 43: а) индуцированная ультрафиолетовым светом цис-транс-изомеризация азобензола; б) — молекулярная машина, основанная на индуцированных светом изомерных превращениях азобензольного полимера, который сокращается при переходе в цис-форму, вызывая изгиб кантилевера

Молекула А, которая может находиться в двух различных состояниях, скажем в формах А и В, и обратимо переводиться внешними воздействиями (свет, напряжение) из одного состояния в другое, может быть использована для запоминания информации.

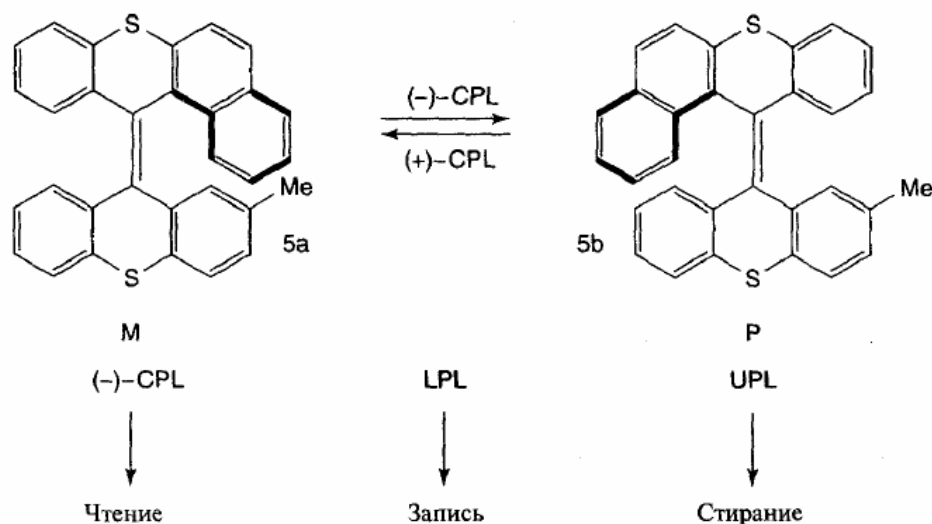


Рис. 44. Схема молекулы, которую можно переключать между двумя состояниями, обозначенными М и Р, используя свет с круговой поляризацией (CPL)

Положение молекулярного переключателя считывается линейно поляризованным светом (LPL). Стирание информации осуществляется с помощью неполяризованного света (UPL).



Для того чтобы рассматривать молекулу в качестве хранилища нуля или единицы, необходимых для двоичной логики, переключение внешними воздействиями между двумя состояниями должно быть быстрым и обратимым. Оба состояния должны быть термоустойчивыми и способными переключаться в обе стороны много раз. Более того, эти два состояния должны быть различимыми для некоторого зонда R. Такое зондирование называется режимом чтения.

## Вопросы к зачету

1. Понятие и особенности наноразмерных объектов.
2. Основные методы квантово-химического моделирования.
3. Методы молекулярной механики.
4. Полимеры, подходы к их моделированию.
5. Органические кристаллические системы, особенности строения и свойств.
6. Моделирование органических нанокристаллов.
7. Понятие супрамолекулярных систем.
8. Моделирование органических супрамолекулярных систем.
9. Особенности моделирования биологических молекул.
10. Структура и моделирование белка.
11. Строение мицелл.
12. Самоорганизация наноструктур.
13. Подходы к моделированию самоорганизации.
14. Понятие наномашин.
15. Молекулярные и супрамолекулярные переключатели.
16. Моделирование поведения молекулярных переключателей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пул, Чарльз П. Нанотехнологии: учеб. пособие для вузов / Ч. П. Пул., Ф. Оуэнс; пер. с англ. под ред. Ю. И. Головина ; Ин-т химической физики РАН. — [3-е изд., испр. и доп.]. — М. : Техносфера, 2007. — 375 с.
2. Кобаяси, Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси; пер. с яп. А. В. Хачояна; под ред. Л. Н. Патрикеева. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 134 с.
3. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. — 2-е изд., испр. — М. : Физматлит, 2007. — 414 с.
4. Рамбиди, Н. Г. Нанотехнология и молекулярные компьютеры / Н. Г. Рамбиди. — М. : Физматлит, 2007. — 255 с. ([http://www.biblioclub.ru/76610\\_Nanotekhnologiya\\_i\\_molekulyarnye\\_kompyutery.html](http://www.biblioclub.ru/76610_Nanotekhnologiya_i_molekulyarnye_kompyutery.html))
5. Полимерные нанокompозиты / под ред. Ю-Винг Май Жонг-Женг. — М. : Техносфера, 2011. — 688 с. ([http://www.biblioclub.ru/115690\\_Polimernye\\_nanokompozity.html](http://www.biblioclub.ru/115690_Polimernye_nanokompozity.html))

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
1. Основные объекты и понятия нанотехнологии .....	5
2. Объекты и понятия нанохимии.....	11
3. Экспериментальные методы исследования наноматериалов.....	18
4. Методы получения и стабилизации наночастиц.....	30
5. Основные объекты нанохимии .....	38
5.1. Металлические нанокластеры .....	38
5.2. Углеродные наноструктуры .....	41
5.3. Органические наноструктуры.....	50
6. Наномшины и наноприборы.....	54
Вопросы к зачету .....	57
Литература.....	58

*Учебное издание*

Орлов Владимир Юрьевич  
Котов Александр Дмитриевич  
Базлов Дмитрий Александрович

**ОСНОВЫ  
НАНОХИМИИ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

*Методические указания*

Редактор, корректор М. Э. Левакова  
Верстка М. Э. Леваковой

Подписано в печать 02.11.12. Формат 60×84 1/16.  
Бум. офсетная. Гарнитура «Times New Roman».  
Усл. печ. л. 3,49. Уч.-изд. л. 3,21.  
Тираж 20 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен  
в редакционно-издательском отделе  
Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова.

Отпечатано на ризографе.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.  
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.