

Примечание: данная версия не содержит таблиц и иллюстраций

Глава 4. Криохимия атомов и наночастиц металлов

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

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

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

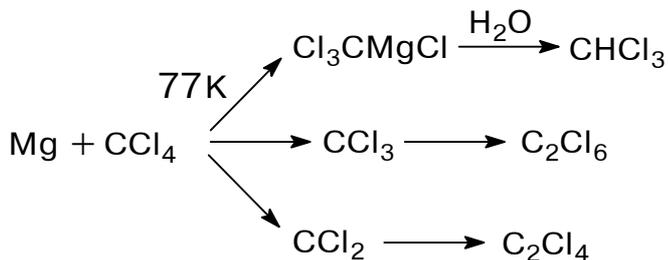
4.1. Реакции частиц магния

Неожиданные результаты были получены в реакциях атомов, кластеров и наночастиц магния с полигалогенметанами при низких и сверхнизких температурах. Отсутствие реакции магния с четыреххлористым углеродом в растворах обычно приводится как пример того, что полигалогенуглеводороды не образуют реагентов Гриньяра. Совершенно иная картина при низких температурах. Четыреххлористый углерод обладает определенной «жесткостью» и при низких температурах может использоваться в качестве матрицы. При 77°Кв сококонденсатах магния и четыреххлористого углерода в избытке последнего существенные агрегаты магния, скорее всего, не образуются. Более вероятна стабилизация малых кластеров.

Реакции Гриньяра

Исследование низкотемпературных сококонденсатов магния с четыреххлористым углеродом методами ИК-спектроскопии позволило при 77 К обнаружить образование

реагента Гриньяра, т. е. внедрение атома магния по связи углерод – хлор, образование трихлорметильного радикала и дихлоркарбена [4, 5]. В результате была предложена схема параллельных конкурирующих реакций:



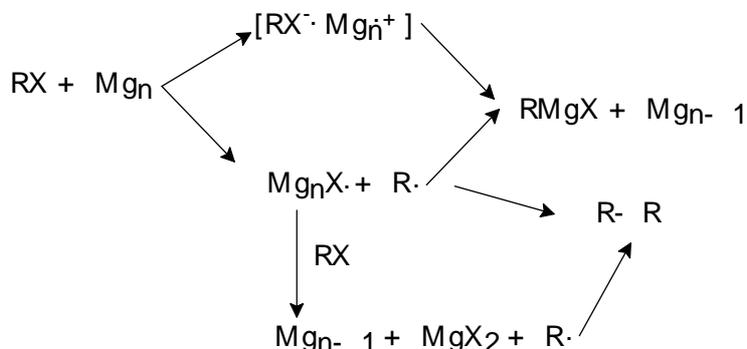
Образование трихлорметильного радикала и дихлоркарбена подтверждает наличие в продуктах реакции гексахлорэтана и тетрахлорэтилена, которые были обнаружены по ИК-спектрам и газохроматографически. В продуктах взаимодействия паров воды с низкотемпературным конденсатом выявлено наличие хлороформа, что лишний раз подтверждает образование реагента Гриньяра.

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

Вопрос об участии в образовании реагента Гриньяра радикалов или ион-радикальных пар был решен при исследовании влияния температуры на кинетику реакции. На рис. 15 отражены зависимость выхода реагента Гриньяра и концентрации ион-радикальных пар от времени и температуры. Относительная интенсивность сигнала алкильных радикалов непрерывно уменьшается с повышением температуры, и при $T = 123 \text{ K}$ радикалы погибают. Концентрация ион-радикальных пар увеличивается с повышением температуры, при $T = 123 \text{ K}$ достигает максимума, а затем снижается.

Наблюдается корреляция между изменением выхода реагента Гриньяра и концентрацией ион-радикальных пар. Полученные экспериментальные данные указывают на то, что в образовании реагента Гриньяра участвуют ион-радикальные пары, а не свободные радикалы. Однако в литературе неоднократно предлагались механизмы, в которых радикалы являются реагентами данного процесса. В условиях низких температур с внедрением металла по связи углерод – галоген конкурирует реакция отрыва галогена атомом металла. Для соединений со слабой связью углерод – галоген – это иодиды и

бромиды, доминирует образование радикалов и продуктов их сдвигания, т.е. в системе имеет место реакция Вюрца. Совокупность результатов, полученных при низкотемпературном взаимодействии частиц магния с алкил- и арилпроизводными углеводородов, позволила предложить следующую схему:



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

На примере галогенбутанов исследовано влияние энергии связи углерод – галоген и концентрации магния на выход продуктов сдвигания радикалов (реакция Вюрца). В системе $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl-Mg}$ выход октана с повышением 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.

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. Представляла интерес реализация запасенной в конденсатах энергии для активации малоактивных молекул, например диоксида углерода (синтез мочевины, карбоната натрия, углекислого аммония). Для активации CO_2 перспективно ее связывание в комплексы с различными металлами, в частности с наночастицами, при низких температурах.

Были исследованы твердые образцы, содержащие 1-3 компонента: металл, диоксид углерода, органические предельные и непредельные углеводороды, в отдельных опытах

аргон – как разбавитель. В криореакциях с диоксидом углерода использовали металлы: литий, калий, натрий, серебро, магний, кальций, цинк, кадмий, ртуть, самарий.

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

В соконденсатах лития и натрия с диоксидом углерода зарегистрированы спектры ЭПР, отнесенные к образованию комплексов $M^+CO_2^-$. 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 CO_2 и атомы щелочных металлов.

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

При взаимодействии щелочных и щелочно-земельных элементов с диоксидом углерода в низкотемпературных конденсатах осуществляются перенос электрона и образование соединений типа $M^+CO_2^-$. В реализации этого процесса важна 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 [7].

Конечно, не только активность металлов по отношению к диоксиду углерода и ее связь с потенциалом ионизации определяют реакционную способность исследуемых систем. Пока отсутствует информация о количестве атомов металла, входящих в активную частицу, а величина потенциала ионизации частиц металла изменяется в пределах групп периодической системы, зависит от размера частицы и, как правило, уменьшается с увеличением размера кластера. Тенденция к понижению потенциала

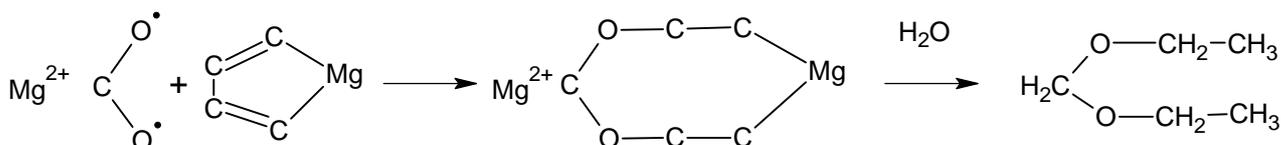
ионизации с повышением числа атомов металла связана с возможностью делокализации положительного заряда, возникающего при ионизации кластера на большем числе атомов.

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

Изучено взаимодействие диоксида углерода с этиленом в присутствии магния [8]. Образцы получали совместной конденсацией паров реагентов на поверхность, охлаждаемую жидким азотом. Использовали соотношения $Mg:CO_2:C_2H_4 = 1:5:50$. 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. Соконденсат 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.

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

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



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

При температуре 80 К реакция происходит и в системе $\text{Li} - \text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_4$ при соотношении реагентов 1:20:10. Присутствие следов воды способствует реакции. По данным ИК-спектров, возможным продуктом реакции является пропионат лития. При замене лития на натрий и калий было выявлено, что они реагируют только с диоксидом углерода. Ввести в реакцию этилен не удалось. Реакция не осуществляется и в присутствии паров воды. В тройных соконденсатах диоксида углерода с самарием и серебром после нагрева до 293 К в ИК-спектрах обнаружено слабое поглощение новых продуктов, которые не были идентифицированы.

Полученные криохимически частицы магния, цинка и олова использованы для деструкции четыреххлористого углерода в воде. Продукты реакции анализировали с применением хромато-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и хроматографии. Активность частиц металлов, полученных криохимически, сопоставлялась с частицами, синтезированными другими методами. Криочастицы обладали самой высокой активностью. Предполагается, что деструкция CCl_4 идет через промежуточное образование внедрения металлов по связи $\text{C} - \text{Cl}$, которые легко взаимодействуют с водой. С частицами металла по аналогичной схеме реагируют CH_3Cl , CH_2Cl_2 и CHCl_3 . Конечным продуктом являются углеводороды. Высокая активность криочастиц цинка была подтверждена и методом атомно-силовой микроскопии [10].

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

Взрывные реакции

Явление быстрых, практически взрывных криохимических реакций более детально изучено на примере систем магний – галогенуглеводороды. Первоначально оно было зафиксировано при снятии спектров ЭПР, когда легкое встряхивание реактора приводило к взрывной реакции [11]. Киносъемка процесса показала, что реакция имеет место за время меньше 0,01 с. При дальнейших исследованиях с разными галогенпроизводными

стало очевидно, что реакция зависит от толщины пленки соконденсата магния с галогенуглеводородом.

Детальное исследование пленок соконденсатов магния и дихлорэтана позволило уточнить механизм быстрых, взрывных реакций с участием магния [12]. Взрывная реакция между магнием и дихлорэтаном наблюдается при некоторой критической толщине ($L_{кр}$). Превращение достигает практически 100 %. Реакция сопровождается выделением тепла, газа и механическим разрушением пленки. Критическая толщина зависит от соотношения реагентов и температуры поверхности, на которую осуществляется конденсация. Влияние содержания магния на среднюю критическую толщину $L_{кр}$ при температуре 80 К приведено ниже:

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

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

Изучать процессы, происходящие в низкотемпературных пленочных конденсатах, позволяют калориметрические методы. Описана конструкция оригинального тонкопленочного низкотемпературного дифференциального сканирующего калориметра для исследования конденсатов паров реагентов на подложке с температурой 80-300 К. Прибор использован для получения калориметрических кривых конденсатов бутанола-1 и

воды. На примере конденсатов воды обнаружен ранее не наблюдавшийся эффект самопроизвольной кристаллизации аморфного конденсата воды в процессе его формирования при достижении пленкой определенной толщины [13]. Образцы аморфной воды с толщиной пленки приблизительно 0,5 мкм получали конденсацией паров воды на медную пластину калориметра в режиме молекулярного пучка при температуре 80 К. Скорость конденсации изменялась в пределах $6 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ (0,01-1 мкмоль/мин). При достижении образуемой пленкой критической толщины отмечалось самопроизвольное кратковременное выделение тепла, за которым следовало резкое понижение выделения теплоты.

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

Взрывные реакции при достижении критических (размерных) толщин могут инициироваться возникающими в процессе формирования образца механическими напряжениями. Конденсат воды был исследован на криотензометрической установке. Условия получения образцов в калориметрической и криотензометрической установках были сопоставимы. При достижении пленкой критической толщины происходит скачкообразное уменьшение напряжения от 11 до 1 МПа, наблюдается возникновение сетки трещин.

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

Разрушение пленки, химическая реакция или кристаллизация связаны положительной обратной связью и генерируют автоволновые взрывные химические реакции или процессы кристаллизации во время формирования пленки соконденсата. Особенности, аналогичные рассмотренным для системы магний – дихлорэтан,

обнаружены для реакций ацетилхлорида с диэтиламином и циклопентадиена с $TiCl_4$, а также полимеризации, инициируемой парами магния. Более детально модель криовзрывных реакций рассмотрена в работе [14]. Наблюдаемые экстремальные зависимости от скорости конденсации объяснены на основе кинетической модели, учитывающей процессы образования зародышей при кристаллизации. Следует подчеркнуть, что взрывные процессы могут охватывать часть пленки или повторяться, если после первого взрыва формирование пленки продолжается.

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

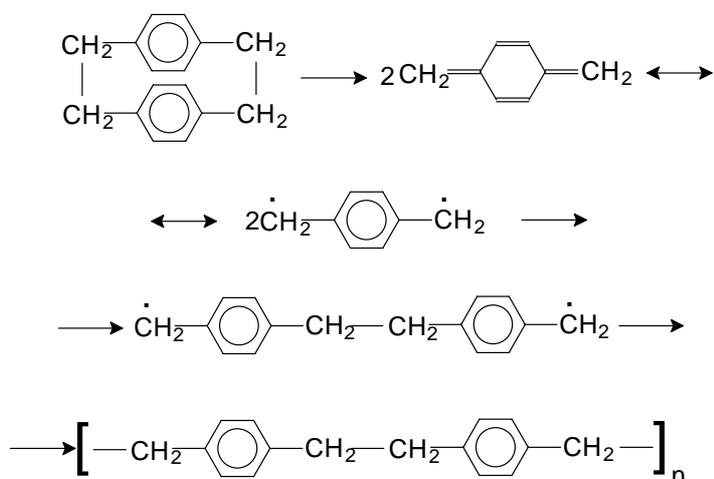
Условия формирования влияют на критическую толщину пленки, при которой наблюдается взрывной процесс. Как уже отмечалось, увеличение температуры подложки и уменьшение скорости соконденсации затрудняют осуществление самопроизвольных взрывных процессов. Следовательно, процессы формирования и изменения структуры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

4.2. Серебро и другие металлы

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

Стабилизация полимерами

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



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

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

Информацию о происходящих процессах стабилизации глобулярных частиц различных металлов в полимерных пленках позволяет получить ИК-спектроскопия. Выявлено, 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 металлорганических соединений.

Иную картину наблюдали в случае магния. В соконденсатах магний–*p*-ксилилен обнаружено появление новых полос в областях 1210 см^{-1} и 1483 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 см^{-1} и 740 см^{-1} , свидетельствующие о превращении низкотемпературного π -комплекса в σ -комплекс.

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

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

Полимеры с включенными наночастицами металлов открывают возможности для создания новых материалов. Например, пленки поли-*para*-ксилилена, содержащие частицы серебра (1,5 вес.%), обладают каталитической активностью в модельной реакции окисления метанола. Обнаружена высокая чувствительность свинецсодержащих пленок к аммиаку. Предложено использовать их в качестве новых сенсоров на аммиак, обладающих на 4-5 порядков более высоким откликом [18]. Подобные пленки применимы как сенсоры на влажный аммиак.

Детально изучено использование мономеров акрилового ряда для стабилизации наночастиц различных металлов и особенно серебра

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

В соответствии с развиваемым нами системным подходом к исследованию биметаллических наночастиц проводилось детальное изучение индивидуальных металлов. Выбор системы серебро – свинец – метилакрилат основан на результатах исследования

свойств, прежде всего стабильности пар серебро – метилакрилат (Ag-MA), свинец – метилакрилат (Pb-MA). В пользу выбора системы серебро – свинец свидетельствуют и результаты квантово-химической оценки свойств биметаллических смешанных наночастиц [20].

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

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

Органозоли Ag-Pb-MA, 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-MA. Из органозолей Pb-MA и Ag-Pb-MA можно количественно удалить испаренный при их криосинтезе MA, что свидетельствует об отсутствии полимеризации в условиях эксперимента. Таким образом, свинец, в отличие от серебра, не инициирует полимеризацию MA. Более того, система с двумя металлами в отношении полимеризации метилакрилата ведет себя как Pb-MA, а не как изученная ранее Ag-MA. Это, на наш взгляд, связано либо с неаддитивным изменением свойств наночастиц при переходе от двойных систем Pb-MA и Ag-MA к тройной (Ag-Pb-MA), либо с эффективным ингибированием свинцом полимеризации MA, инициируемой атомами серебра.

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

Интересную информацию дают спектры поглощения криохимически синтезированных органозолей. Форма спектра органозоля Pb-MA обусловлена тем, что максимум полосы поглощения плазмона свинца находится 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 ($\lambda_{\max} = 438$ нм). Введение в систему воздуха сопровождается увеличением λ_{\max} до 453 нм. В течение последующих 1-1,5 ч λ_{\max} постепенно приближается к 466 нм. Интенсивность

полосы при этом несколько снижается, возможно, вследствие окисления свинца в составе биметаллических частиц. Интерпретация оптических спектров поглощения дисперсий коллоидных частиц металлов представляет собой многофакторную задачу. Вместе с тем полученные данные по электронной микроскопии позволяют в качестве основной причины красного сдвига (416–420 нм → 438 нм) в инертной атмосфере рассматривать агрегацию наночастиц. Окисление свинца кислородом воздуха может влиять на стабильность биметаллических наночастиц. Длинноволновые сдвиги (438 → 453 нм и 453 → 465 нм) в таком случае указывают на развитие процессов агрегации и, возможно, изменение электронного состояния биметаллических частиц при окислении свинца. Дальнейшие исследования дают возможность оценить влияние состава биметаллических наночастиц, а также структуры и свойств поверхностного слоя органического лиганда на оптические и химические свойства криохимически синтезируемых наночастиц и их органозолей.

Исследована электропроводность ряда пленок с двумя металлами [21]. Измерения проводили на постоянном токе в пределах от 10^{-11} до 10^{-7} А в процессе нагрева образцов пленок от 80 К до комнатной температуры. Наиболее детально изучена система совместной конденсации на поли-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 температурная зависимость 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 отмечено повышение проводимости, что, по нашему мнению, не соответствует как зависимости проводимости компактного металла от температуры, так и возможности разрыва островков пленки серебра при нагревании из-за более высокого коэффициента температурного расширения полимерной подложки. Можно предположить, что островковая пленка серебра образует при нагревании сетчатую или нитевидную структуру, что способствует росту проводимости. В биметаллических системах

наблюдался эффект влияния второго металла, его введение ограничивает рост проводимости пленки с температурой.

Для выявления возможности влияния донорно-акцепторных взаимодействий на электропроводность взаимодействий металла с поли-пара-ксилиленом проведена серия опытов с нафталином. Исследовано влияние нафталина на электропроводность островковых пленок натрия и серебра. По сравнению с этими пленками на мономере п-ксилилена и поли-п-ксилилене заметных изменений в проводимости слоя металла на поли-п-ксилилене, покрытого нафталином, при температуре 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 сочетается характерное для чистого натрия на поли-п-ксилилене резкое падение проводимости после прекращения осаждения пленки и увеличение проводимости при нагреве пленки до температуры выше 250 К. Подобное возрастание проводимости характерно для островковых пленок серебра. В биметаллической системе Na-Ag падение проводимости происходит более плавно, чем у чистого натрия, а рост проводимости по сравнению с индивидуальным серебром начинается при более высоких температурах.

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

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

Методами видимой и УФ-спектроскопии и динамического светорассеяния изучены свойства наночастиц серебра, стабилизируемых полимерами. Осуществлена совместная

конденсация паров серебра и 2-диметиламиноэтилметакрилата в вакууме на 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. Вероятно, это связано с одновременным существованием в системе отдельных частиц серебра и их агрегатов. Изучена зависимость радиуса сольватируемых частиц от природы растворителя. Из трех растворителей – воды, ацетона, толуола – наименьший размер частиц серебра наблюдали в ацетоне. Стабилизация получаемых криохимически частиц серебра проведена также в изопропанол, ацетоне, ацетонитриле и толуоле.

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

Установлено, что в процессе низкотемпературного синтеза 1-2 % 2-диметиламиноэтилметакрилат полимеризуется. Образовавшийся полимер стабилизирует формирующуюся при плавлении соконденсатов органодисперсию. В отсутствие свинца часть серебра при полимеризации, а также при хранении образцов на воздухе окисляется. Наличие окисленной формы серебра, возможно, его катионов, подтверждается увеличением интенсивности поглощения наночастиц серебра после добавления к расплавам восстановителя – гидрохинона, и значительно большей устойчивости 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 повышает поглощение в области 400 нм. По нашему мнению, это свидетельствует об увеличении объемной доли наночастиц серебра в результате восстановления катионов серебра металлическим свинцом.

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

Стабилизация мезогенами

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

Пленки цианобифенилов (СВ) с частицами серебра получали совместной конденсацией паров компонентов на охлаждаемые поверхности спектральных криостатов в вакууме [22]. В ряде случаев для улучшения спектрального разрешения образцы соконденсировали с избытком инертного компонента, например, нормальным углеводородом – деканом. Скорости конденсации испаряемых компонентов изменяли в диапазоне 10^{14} - 10^{16} мол./ $(с\cdot см^2)$, толщины образцов пленок составляли 2-100 мкм. Отношение металл:СВ определяли при помощи специальной калибровки испарительных ячеек и варьировали в диапазоне от 1:1 до 1:100. Химический анализ полученных образцов проводили с помощью экстракционно-фотометрического определения серебра в виде комплекса с дитизоном. Тройные системы получали совместной конденсацией паров серебра и цианобифенила с 100-1000-кратным по молям избытком декана.

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

В результате спектроскопического исследования пленочных сококонденсатов с соотношением компонентов 1:1–1:100 при 90 К и образцов Ag-5СВ-декан обнаружены низкотемпературные метастабильные комплексы, образующиеся вследствие взаимодействия атомов серебра и π -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 см^{-1}) в отсутствие серебра зарегистрированы две новые полосы при 2080 и 2030 см^{-1} [22]. Сдвиг полос CN- группы в комплексе, таким образом, составлял -150 и -200 см^{-1} по отношению к спектру 5СВ. Наблюдаемое понижение частоты валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ -связи свидетельствует об образовании π -комплекса серебра и цианобифенила. Действительно, перенос электронной плотности со связывающей орбитали и частичное заселение антисвязывающей орбиталей лиганда должны приводить к разрыхлению кратной связи в комплексе, т. е. понижению частоты колебаний соответствующей связи. Сдвиг на 100 - 200 см^{-1} в сторону более низких частот наблюдали для образования π -комплексов ряда переходных металлов с непредельными молекулами. В сококонденсатах Ag-5СВ и Ag-5СВ- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ обнаружена также новая полоса в области 650 - 660 см^{-1} , которая была отнесена к колебаниям металл-лиганд в π -комплексе Ag-5СВ. Аналогичные результаты были получены и для сококонденсатов серебра с другими цианобифенилами. Интенсивность полос в ИК-спектрах, относящихся к π -комплексу, менялась одинаково при изменении температуры сококонденсата, что позволило отнести их к одному и тому же комплексу. Комплекс Ag-5СВ стабилен при низких температурах и разлагался при нагревании до 200 - 300 К с образованием исходного соединения и кластеров серебра. ИК-спектр сококонденсата Ag-5СВ при комнатной температуре аналогичен спектру пленки молекулярного конденсата индивидуального 5СВ. 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 [23].

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 наблюдали 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 $\text{Ag}^{107}(J=1/2)$ и $\text{Ag}^{109}(J=1/2)$. Сравнение полученных величин констант СТВ для комплексов и изолированных атомов $A(\text{Ag}^{107})= 611$ Гс и $A(\text{Ag}^{109}) = 705,4$ 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. Средний размер кластеров серебра для соконденсата с соотношением Ag:5CB = 1:10 при 90 К, оцененный из экспериментального спектра образца, составляет несколько десятков атомов (1-2 нм). При повышении температуры в интервале 80...150 К относительная интенсивность дублетных компонентов спектра снижается, а центрального компонента растет, что свидетельствует о термическом разложении комплекса и росте нанокластеров серебра.

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

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

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

Низкотемпературная послойная 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 серебрясодержащего 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. 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 [26].

Таким образом, в серебрясодержащих пленках мезогенных цианобифенилов, полученных методом низкотемпературной конденсации паров компонентов в режиме молекулярных пучков при низких температурах, формируются метастабильные π -комплексы атомов металла с молекулярными димерами цианобифенила. Образование метастабильных π -комплексов в температурном интервале 90...200 К подтверждено данными ИК-, УФ-, ЭПР-спектроскопии в сочетании с результатами квантово-химических

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

Изучены конкурентные взаимодействия в тройных соконденсатах, полученных по принципу «один металл – два органических реагента». На примере системы серебро – 4-алкил – 4'-цианобифенил – четыреххлористый углерод исследована возможность использовать лабильные комплексы, при термическом распаде которых образуются высокоактивные частицы. Введение в систему электронно-акцепторного лиганда осуществили путем соконденсации серебра 4-алкил-4'-цианобифенила (5CB) и четыреххлористого углерода. Ранее было установлено, что при взаимодействии Mg с 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, полученных при взаимодействии Mg с CCl_4 . При совместной конденсации Ag, 5CB и CCl_4 четыреххлористый углерод принимает участие в комплексообразовании с образованием более стабильных комплексов, не распадающихся во всем температурном интервале существования матрицы. В ИК-спектрах в области валентных колебаний группы CN- при 90 К обнаружена новая полоса с максимумом при 2264 см^{-1} . Сдвиг полосы относительно

валентных колебаний CN-группы индивидуального цианобифенила составляет $+37\text{см}^{-1}$. По нашему мнению, это свидетельствует об образовании комплекса σ -типа, стабильного во всем интервале существования матрицы. Введение в систему Ag – 5CB в качестве третьего компонента бензола или декана не приводит к изменению типа взаимодействия металл – лиганд. При этом происходит увеличение степени связывания металла, которое вызвано повышением общей молекулярной подвижности твердой фазы.

4.3. Реакции редкоземельных элементов

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

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

Сравнительно недавно с применением криохимии были получены первые нуль-валентные МОС лантана, иттербия, гадолиния с 1,3,5-тритретбутилбензолом [27]. Выход составлял до 50 %, а стабильность сохранялась до 100 °С. Соединения имели структуру «сэндвича». Для гадолиния структура установлена на основании рентгено-структурных данных. Стабильные соединения получены с Nd, Tb, Ho, нестабильные для La, Pr, Sm.

Предполагалось, что атом металла должен иметь легко доступное d^2s^1 состояние. Нестабильность может быть обусловлена большим ковалентным радиусом атома соответствующего металла. Исследование магнитных свойств комплексов подтверждает известные 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 два, а в частицах, содержащих больше 13 атомов, доминирует валентное состояние, равное трем [28]. Особенности электронного строения лантаноидов придают металлоорганическим соединениям и комплексам с их участием ряд особенностей:

из-за отсутствия эффективного перекрывания f-орбиталями лантаноида с молекулярными орбиталями лиганда образуются в основном ионные комплексы;

не ковалентная природа связи металл – лиганд снимает запрет сохранения орбитальной симметрии и позволяет осуществлять новые типы реакций.

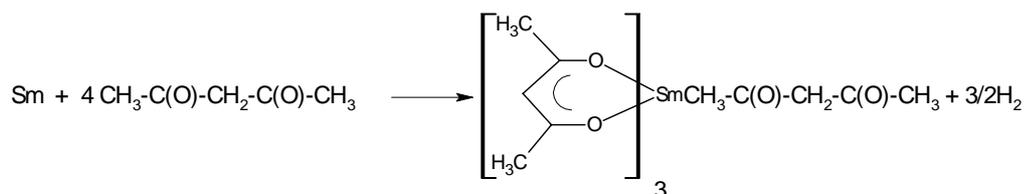
В процессе химических превращений с участием атомов металлов и их кластеров представляет интерес возможность проведения определенного типа реакции с участием небольших частиц по сравнению с подобными реакциями для компактных металлов.

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

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

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

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



Состав продукта доказан элементным анализом и ИК-спектроскопией. Криохимический метод, в отличие от синтеза с компактным самарием в жидкой фазе,

позволяет получать безводный сублимируемый ацетилацетонат. Выход сублимируемого продукта зависит от мольного соотношения реагентов в соконденсате.

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

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

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

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

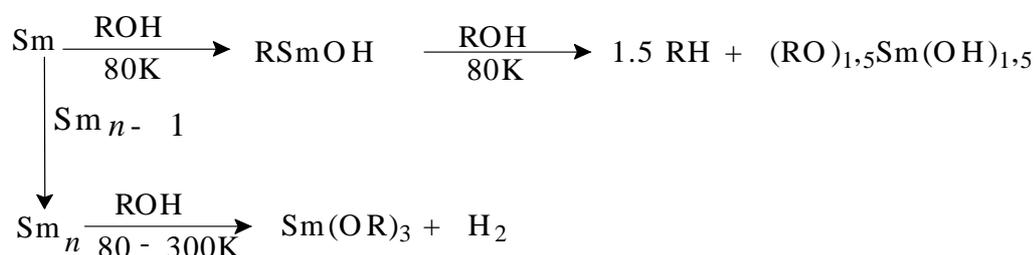


Схема предположительно включает металлоорганическое соединение RSmOH, аналогичное реагенту Гриньяра. Экспериментальный выход углеводородов согласуется с рассчитанным, полученным на основе кинетического анализа схемы реакции. Данный анализ позволил также оценить эффективное отношение констант скоростей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

атома самария с молекулой спирта. Наблюдали также процесс альтернации для молекул спирта, содержащих четное и нечетное количество атомов углерода.

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

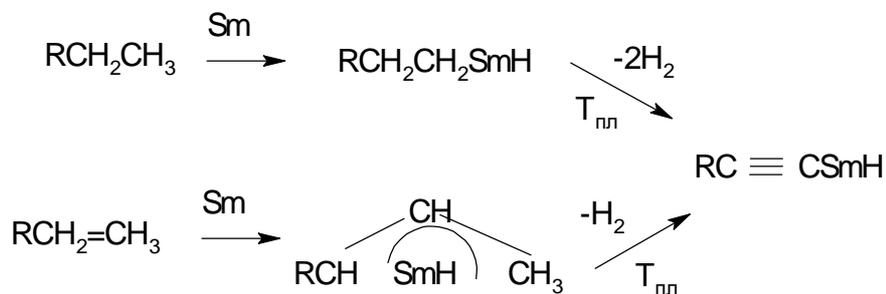
Приведенная схема и кинетический анализ лишь частично отражают происходящие в низкотемпературных соконденсатах процессы. О сложности подобных реакций свидетельствуют и синтез, и каталитические свойства соконденсатов самария с углеводородами [31]. В качестве объектов исследованы циклогексан, гексан, гексен-1,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

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

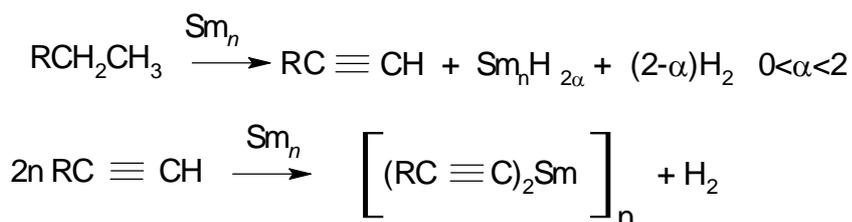
При одинаковом соотношении компонентов и скорости их соконденсации каталитическая активность не зависит от наличия двойной связи в углеродной цепи. Например, активность соконденсатов с гексаном или гексеном практически одинакова при гидрировании одного и того же субстрата. Удельная поверхность катализатора в отличие от величины каталитической активности не зависит от соотношения углеводород – самарий и составляет $100 \text{ м}^2/\text{г}$. Приведенные результаты в сочетании с выделением водорода при нагревании соконденсатов привели к выводу, что каталитическая активность связана с образованием металлоорганического соединения, причем его природа

одинакова в соконденсатах с алканами и алкенами. Возможно, что таким соединением является $RC\equiv CSmH$.

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



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



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

В рассмотренных примерах об участии в реакции атомов или более крупных частиц металлов судили по соотношению метал – лиганд при условии, что 1000-кратный избыток лиганда способствует реакции атомов, а соотношение 1:1 – реакциям кластеров и наночастиц. Большое значение имеют природа металла, лиганда, температура поверхности соконденсации, разбавление инертными соединениями и др.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии были изучены низкотемпературные соконденсаты самария с мезогенными 4-пентил-4'-цианобифенилом (5CB) и 4-октил-4'-цианобифенилом (8CB) в температурном интервале 90...300 К. Установлено образование двух лабильных комплексов с соотношением металл – лиганд 1:2 и 1:1. При температурах

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

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

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

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

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

973 см⁻¹. Установлена полихронность кинетики распада низкотемпературного (967 см⁻¹) комплекса.

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

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

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

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

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

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

Анализ полученных результатов позволил предложить общую схему исследований.

Исследователь кластеров имеет дело с распределением по размерам, зависящим от условий приготовления системы. При этом важен анализ кинетики образования кластеров. С помощью компьютерного моделирования одномерного роста кластеров на основе модели диффузионно-ограниченной агрегации для системы растущих частиц показано, что кинетика образования кластеров зависит от равномерного или эквидистантного начального расположения частиц. При равномерном (случайном) начальном распределении атомов, в отличие от эквидистантного, кластеры в наиболее плотных

участках начинают расти уже в самом начале движения частиц. Скорость накопления кластеров в начальный момент времени выше при случайном распределении. Зависимость сохраняется в периоды, превышающие время диффузионного перемешивания. Данный эффект трактуется как память системы [33].

4.4. Активность, селективность и размерные эффекты

Реакции при сверхнизких температурах

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

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

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

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

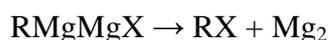
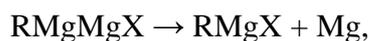
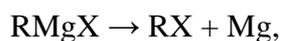
Нагревание и облучение матрицы показали, что спектр атомов гольмия состоит из двух наборов полос, которые относятся к атомам, изолированным в различных ячейках аргона. Одна из ячеек термически нестабильна. Облучение матрицы приводит к фотоагрегации атомов и образованию димеров гольмия, поглощающих в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

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

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

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

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

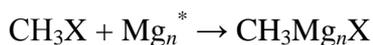


показали, что все соединения стабильны, и получение бимагниевого соединения оправдано энергетически. При переходе от соединения RMg_x к RMgMg_x выигрыш энергии составляет 6-8 ккал/моль. Отмечен и немонотонный характер изменения энергии связи в ряду фтор – хлор – бром. Согласно расчетам, интенсивные полосы поглощения в колебательном спектре должны наблюдаться в области 600-400 cm^{-1} . Для соединений,

содержащих один или два атома магния, количество поглощений различно. Валентные колебания С-Н 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 см^{-1} . Одно – маятниковое колебание $\rho(\text{CH}_3)$, сдвинутое магнием с 1017 см^{-1} в CH_3Cl и 955 см^{-1} в CH_3Br , второе – деформационное колебание С-Mg-X. Внедрение второго атома магния приводит к появлению низкочастотного деформационного колебания системы С-Mg-Mg-X около 400 см^{-1} .

Экспериментально были обнаружены лишь две полосы в области 550 см^{-1} и отсутствие поглощений в области ниже 500 см^{-1} , что согласуется с образованием только CH_3MgX . При отсекающем фильтре с длиной волны $\lambda > 300\text{ нм}$ энергия света недостаточна для возбуждения атомов магния, но достаточна для поглощения малыми кластерами. Таким образом, подтверждена более высокая активность кластеров. Наиболее вероятный механизм связан с внедрением кластера в возбужденном состоянии



с последующим выбрасыванием кластера меньшего размера



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

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

Квантово-химические неэмпирические расчеты показали, что комплекс магний – диоксид углерода является ион-радикальной парой $\text{Mg}^+ \text{CO}_2^-$. Согласно расчетам, ее метастабильность обеспечивает матрица аргона [36]. В соконденсатах аргона и этилена наблюдались полосы поглощения димеров этилена. Расчет показал, что потенциальная

подвижности молекул этилена. Рассчитанный коэффициент вращательной диффузии при температуре 20 К составил $0,06 \text{ с}^{-1}$.

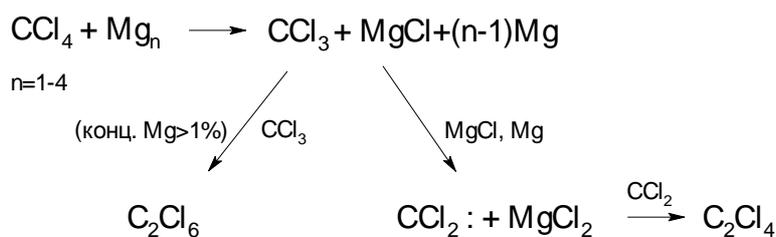
Активность атомов, димеров, тримеров и более крупных частиц магния исследована при взаимодействии с четыреххлористым углеродом, трихлорфторметаном и трихлорметаном [37]. Выбор этих соединений как объектов обусловлен целым рядом причин. На примере системы $\text{CCl}_4\text{-Mg}$ предполагалось проверить 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 CCl_4 , CFCl_3 и CHCl_3 различаются значительно. На этом основании предполагалось, что проведение реакций при сверхнизких температурах проявит существенное различие в энергии связи и отразится на реакционной способности исследуемых соединений.

Применение электронной спектроскопии позволило проследить за относительным изменением активности частиц магния различных размеров. Использование ИК-спектроскопии дало информацию о возможных продуктах реакции, образующихся непосредственно в конденсатах реагентов при низких температурах.

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

Влияние температуры на поведение различных частиц магния в аргоне при нагревании образцов обусловило исследование их активности в реакциях с различными полигалогенметанами. 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 – четыреххлористый углерод – аргон образуются гексахлорэтан и тетрахлорэтилен.

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



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

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 проведены в интервале температур 10...40 К в сопоставимых условиях при различных разбавлениях аргоном. Количество осажденных веществ определяли калиброванными кварцевыми микровесами, находящимися внутри вакуумного криостата. Преимущественное направление реакции в трехкомпонентных смесях проанализировано на примере систем Mg-C₂H₄-CO₂ и Sm-C₂H₄-CO₂. Спектроскопические исследования с участием частиц магния сочетались с квантово-химическими расчетами. Взаимодействие магния изучено со смесью C₂H₄:CO₂: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 см⁻¹, отнесенных при исследовании системы Mg-CO₂ к анион-радикалу CO₂⁻. Интенсивность этих полос была сопоставима с полученной в отсутствие этилена. Полос поглощения, связанных с взаимодействием магния с этиленом, не обнаружено. При нагревании системы Mg-CO₂-C₂H₄ наблюдали также три новые полосы поглощения: 1786, 1284, 1256 см⁻¹, относящиеся к продукту взаимодействия всех трех составляющих. Неэмпирические квантово-химические расчеты привели к заключению об образовании соединений состава Mg(C₂H₄)CO₂. Для этого соединения, как и в Mg(C₂H₄)₂, характерно образование химических связей между лигандами и атомом магния и между самими лигандами.

В приближении Меллера-Плессе второго порядка (МП2) энергия стабилизации соединения Mg(C₂H₄)CO₂ составляет 18 ккал/моль.

Анализ ИК-спектров соконденсата $\text{Sm-C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{Ar}$ и $\text{Sm-C}_2\text{D}_4\text{CO}_2\text{Ar}$ 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 полосы поглощения CO и анион-радикала CO_2^- . Таким образом, при исследовании тройных систем металл – диоксид углерода – этилен выявлено, 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, отражает сложную зависимость относительной реакционной способности от размера частиц металла и от природы участвующих в реакции соединений.

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

С галогенметанами (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.

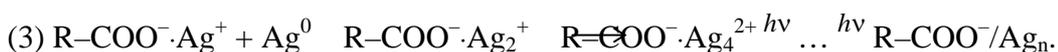
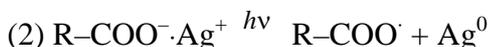
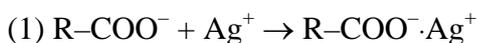
Однако результаты по тройным системам (металл – диоксид углерода – этилен) указывают на отсутствие специфичности (магний и самарий ведут себя аналогично, реагируя только с диоксидом углерода) и высокую избирательность (отсутствие взаимодействия с этиленом и реакция исключительно с диоксидом углерода).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

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

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

Реакции частиц серебра разного размера и формы

При синтезе кластеров и наночастиц металлов в качестве стабилизаторов широко используются высокомолекулярные соединения. Исследования в этой области показывают, что макромолекулы могут не только обеспечивать высокую стабильность получающейся дисперсной системы, но и непосредственно участвовать в процессе ее формирования, контролируя размер и форму растущих наночастиц. Например, поликарбоновые кислоты акрилового ряда благодаря наличию ионизированных карбоксилатных групп 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. Это содержание можно варьировать, меняя молекулярную массу (ММ) поликарбоновых кислот, степень их ионизации i, j используя сополимеры.

Методом потенциометрического анализа было показано, что связывание катионов серебра полиакрилат-анионами (ПА) с молекулярной массой 450 000 (ПА_{450 000}) и 1 250 000 (ПА_{1 250 000}) при степени их ионизации $\alpha = 1,0$ происходит кооперативно, т. е. с увеличением содержания серебра в растворе повышается концентрация цепей, в предельной степени заполненных ионами Ag^+ . Облучение водного раствора комплекса $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПА}$, полученного в таких условиях, полным светом ртутной лампы высокого давления вызывает фотовосстановление катионов Ag^+ . При этом сначала в спектре

появляются полоса поглощения с максимумом при 700 нм и плечо в области 300 нм, которые можно отнести к поглощению малых заряженных кластеров серебра Ag_8^{2+} . В отсутствие УФ-света кластеры Ag_8^{2+} стабильны в течение нескольких недель. Дальнейшее облучение сопровождается исчезновением полос поглощения кластеров Ag_8^{2+} и образованием более крупных кластеров и наночастиц серебра, характеризующихся полосами поглощения при 370 и 460 нм соответственно. Полученный коллоидный раствор стабилен на протяжении, по меньшей мере, нескольких недель. Увеличение общего содержания серебра во всей области кооперативного связывания вызывает пропорциональный рост концентрации кластеров и наночастиц, а динамика их формирования при этом не изменяется. Методом ПЭМ показано, что полученные наночастицы серебра имеют сферическую форму, а их средний размер не зависит от содержания серебра во всей области кооперативного связывания и составляет 1-2 нм для $\text{ПА}_{450\,000}$ и 4-5 нм для $\text{ПА}_{1\,250\,000}$ [38].

Отметим, 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 протекает внутри макромолекулярного клубка, выступающего в качестве нанореактора фотохимического синтеза сферических наночастиц. Размер образующихся наночастиц можно регулировать, изменяя молекулярную массу ПА или, иными словами, число центров связывания катионов на полимерной цепи.

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

Для уменьшения относительного содержания карбоксилатных групп γ в полимере разбавленный раствор полиакрилата натрия при рН 9,0 подвергали фотолизу на воздухе. Исследование взаимодействия катионов серебра с декарбоксилированным полианионом (ПА_γ) позволило установить, что существует пороговое значение $\gamma \sim 0,7$, ниже которого утрачивается кооперативность связывания ионов Ag^+ и возрастает эффективная константа диссоциации комплекса $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПА}_\gamma$. При $1,0 < \gamma < 0,7$ динамика спектральных изменений, сопровождающих фотовосстановление катионов в комплексе $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПА}_\gamma$, практически не изменяется; образующиеся в результате синтеза наночастицы серебра имеют сферическую форму, однако их размер увеличивается от $1,3 \pm 0,9$ до 3 ± 2 нм. Процесс формирования наночастиц качественно изменяется при степени декарбоксилирования ПА ниже порогового значения. Так, при облучении комплекса $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПА}_{\gamma=0,5}$ 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. В этих условиях преимущественно образуются наностержни толщиной 20-30 нм и длиной до нескольких микрометров, а также агрегаты удлиненных частиц.

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

Восстановление AgNO_3 ($6 \cdot 10^{-4}$ М) борогидридом натрия ($1,2 \cdot 10^{-3}$ М) в присутствии фотодекарбоксилированного $\text{ПА}_{\gamma=0,5}$ ($2 \cdot 10^{-3}$ М) приводит к образованию стабильного золя серебра, состоящего из сферических частиц (6 ± 3 нм). Облучение полным светом лампы ДРШ-250 не влияет на спектр поглощения, а, следовательно, и дисперсный состав золя.

Если же в золь предварительно внести AgNO_3 или $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($3 \cdot 10^{-4} \text{M}$), то под действием света с $\lambda > 363 \text{ нм}$ происходит образование удлинённых, в том числе стержневидных, частиц длиной до 500 нм . К такому же результату приводит облучение исходного золя светом с $\lambda > 455 \text{ нм}$ через интерференционный фильтр с полосой пропускания, практически совпадающей с полосой поглощения первичных сферических наночастиц. Свет с $\lambda > 555 \text{ нм}$ не вызывает каких-либо спектральных изменений. Следовательно, для превращения первичных сферических частиц, стабилизированных ПА с $\gamma = 0,5$, в удлинённые достаточно облучения в диапазоне $363 \leq \lambda \leq 555 \text{ нм}$, 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 Ag^+ (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 ПА_{450 000}. Внесение в золь различных количеств AgNO_3 и последующее облучение светом в диапазоне $363 \leq \lambda \leq 555 \text{ нм}$ приводят к повышению интенсивности полосы поглощения сферических наночастиц, свидетельствующему об увеличении их объёмной доли вследствие фотовосстановления катионов. Важно отметить, что облучение светом с $\lambda > 363 \text{ нм}$ водного раствора комплекса $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАК}_{450 000}$ не приводит к фотовосстановлению катионов серебра, поскольку полоса его поглощения находится в области $\lambda < 300 \text{ нм}$. Наночастицы серебра оказывают фотосенсибилизирующее действие на процесс восстановления катионов 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 ПА_{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 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 при температуре 283-333 К. Наночастицы серебра размером 4 и 18 нм, стабилизированные полиакриловой кислотой, получали методами химического и фотохимического восстановления катионов серебра в водных растворах. Выявлено, что наблюдаемые величины констант скорости реакции, отнесенные к единичной поверхности катализатора, порядок реакции по катализатору и энергия активации реакции зависят от размера частиц серебра.

4.5. Теоретические методы исследования

Общие замечания

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

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

обстоятельство, что химические реакции с участием кластеров рассматривать нельзя: параметры потенциалов не откалиброваны для описания изменений в электронных структурах частиц.

Потенциалы взаимодействия, построенные неэмпирическими методами квантовой химии, естественно, более универсальны и принципиально позволяют решать все проблемы строения и химических реакций молекулярных систем. Основные ограничения здесь связаны с размерами системы. По-видимому, можно утверждать, что для частиц, включающих до десятка атомов, современные квантово-химические методы могут приводить к достаточно надежным результатам. При этом возможны нахождение координат стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии основных электронных состояний кластеров (т.е. точек локальных минимумов и барьеров на путях перегруппировок), расчеты относительных энергий в этих точках и энергетических профилей путей химических реакций в системе, прогноз колебательных и электронных спектров, анализ деталей распределения электронной плотности. Стоимость подобных расчетов достаточно высока, поскольку требуется применение методов с учетом эффектов электронной корреляции (прежде всего, теории функционала электронной плотности), но технически их осуществление вполне реально. Для систем с двумя-тремя десятками атомов неэмпирические расчеты также технически осуществимы, но в этом случае придется значительно поступиться точностью получаемых результатов. Равновесные геометрические конфигурации низколежащих минимумов на потенциальных поверхностях можно будет определить достаточно хорошо, равно как и оценить термодинамическую стабильность кластеров. Однако прогноз спектров и реакционной способности кластерных частиц будет выполнен с меньшей точностью, хотя качественные тенденции будут воспроизведены правильно.

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

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

Моделирование структуры смешанных частиц металлов

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

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

Исследование трехатомных смешанных металлических кластеров было проведено с учетом результатов, полученных для двухатомных частиц. Интерес представляют прежде всего Ag и Cu как партнеры в смешанных кластерах типа Ag_nM_m , Cu_nM_m , поэтому, именно такие комбинации и были рассмотрены. Следует отметить, что для трехатомных систем существует большое число изомерных структур в дополнение к разнообразию спиновых состояний. Все эти особенности учитывались при поиске основных изомеров данных кластеров.

Ряд элементов М, упорядоченный по относительному сродству Ag к М, можно представить в виде $Pb > Sn > (Cu, Mg, Na) > Zn > Cd$ (см. табл. 10, 11). Данные табл. 10, 12 позволяют установить соответствующий ряд элементов М, упорядоченный по относительному 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.

Комбинации серебра со свинцом достаточно удобны для 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». 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 ($n + m \leq 28$) [40]. Экспериментально изучались реакции атомов свинца с коллоидными частицами серебра в водном растворе, и, судя по сдвигам полосы поглощения электронного спектра (в сторону более коротких длин волн), наблюдалось образование смешанных металлических систем. Знание спектральных характеристик гетероядерных кластеров как можно большего размера необходимо для уверенной идентификации продуктов соконденсации. Задача предсказания спектров гетерокластеров $(M_1)_n(M_2)_m$ суммарного размера ($n + m$) даже порядка 10 крайне сложна для теории, поскольку необходимо принимать во внимание огромное число структур, возникающих при размещении атомов двух сортов в пределах кластера одного размера. Все эти изомеры представляют точки глобальных и локальных минимумов на весьма пологих поверхностях потенциальной энергии, которые непросто определить с помощью известных алгоритмов. Стратегия, не претендующая на высокую точность оценок для каждого отдельного кластера, но позволяющая сформулировать основные тенденции в свойствах биметаллических систем при изменении соотношении компонентов, предложена в работе [40]. Положение полосы в УФ-спектре каждого кластера определялось по разности орбитальных энергий ΔE высшей занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей, рассчитываемых расширенным методом Хюккеля (PMX) по программе ITEREX-88 с учетом релятивистских поправок к параметрам.

Структуры кластеров определялись следующим образом. На первом этапе были найдены геометрические конфигурации глобальных и низших по энергии локальных

минимумов чистых кластеров серебра Ag_n ($4 \leq n \leq 28$). Для описания межчастичного взаимодействия был выбран эмпирический потенциал Саттона-Чена:

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

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

Для анализа смешанных кластеров Ag_mPb_n геометрические конфигурации, найденные для чистого серебра, сохранялись неизменными. В каждой структуре Ag_n ($n = 4$ – 28) случайным образом заменялся один, два и т. д. атома серебра атомами свинца. Таким образом, из кластера Ag_n , отвечающего структуре глобального минимума и нескольким низколежащим локальным минимумам, получалось n кластеров Ag_mPb_{n-m} , ($m = 0, \dots, n$). Для каждой системы Ag_mPb_{n-m} было определено процентное содержание свинца, затем проведено усреднение значений разности ΔE по структурам Ag_mPb_{n-m} , имеющим одно и то же содержание свинца. По мере увеличения доли свинца в смешанных кластерах значение ΔE 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.

Моделирование свойств соединений внедрения

Свойства низкотемпературных твердых матричных систем, содержащих включенные атомы, молекулы и межмолекулярные комплексы, достаточно трудно поддаются теоретическому описанию. Основные проблемы связаны с тем, что взаимодействие между системами включения и материалом матрицы является существенно более слабым, чем взаимодействие между частицами внутри системы

внедрения, и, следовательно, для моделирования свойств всей системы требуются потенциалы, корректные для очень широкой шкалы взаимодействий. Обычно при моделировании матричных систем используют 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 [41].

При рассмотрении изолированных в низкотемпературных аргоновых матрицах малых кластеров лития (Li_3 , Li_4 , Li_5) основное внимание было уделено распределению заряда в литиевых частицах, весьма важному для предсказания реакционной способности металлических кластеров. На первом этапе неэмпирическими методами квантовой химии были определены равновесные геометрические конфигурации плоских литиевых кластеров: равнобедренного треугольника для Li_3 , ромба для Li_4 , трапеции для Li_5 . При последующих молекулярно-динамических расчетах геометрия металлических кластеров не менялась. Затем были сконструированы гетерокластеры состава Li_nAr_m ($n=3,4,5$; $m=18-62$) таким образом, чтобы металлические частицы были полностью окружены атомами инертного газа. Потенциалы взаимодействия $Li-Ar$ и $Ar-Ar$ аппроксимировались функциями Леннарда-Джонса с параметрами, заимствованными из экспериментальных и теоретических литературных данных. С этими потенциалами производились расчеты молекулярно-динамических траекторий с временным шагом 10^{-15} с, причем каждая траектория включала до 10^4 шагов, отсчитываемых после термализации системы. Температурный интервал составлял 3...25 К. Для характерных структур гетерокластеров вдоль траекторий определялись вклады в электронную плотность литиевых частиц от окружающих аргоновых атомов. Для этого к матрице Фока кластера лития добавлялись эффективные одноэлектронные потенциалы от каждого атома аргона, параметры которых были предварительно найдены по теории функционала электронной плотности. С полученной таким образом новой матрицей Фока по обычным программам квантовой химии проводились оценки электронного распределения, в частности рассчитывались эффективные заряды на атомах лития. Построенные графики флуктуаций зарядовых распределений вдоль молекулярно-динамических траекторий [42] весьма показательны – по мере эволюции системы происходят достаточно заметные осцилляции зарядов на металлических центрах с изменением абсолютной величины заряда до 0,2 атомной единицы. При этом четко видна корреляция парциальных зарядов с положением металлического кластера внутри оболочки инертного газа; в частности, при выходе кластера на поверхность может меняться знак заряда.

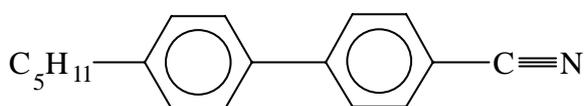
Подобный метод был применен и для расчетов матричных сдвигов в электронном спектре молекулы Na_2 в низкотемпературных криптоновых матрицах. Криптоновое окружение индуцирует сдвиги полос в электронном спектре Na_2 по-разному для различных переходов: для полосы $\text{B} - \text{X}$ ($^1\Pi_u - ^1\Sigma_g^+$) характерен сдвиг на 12 нм в синюю сторону ($+523 \text{ см}^{-1}$), для полосы $\text{A} - \text{X}$ ($^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$) на 17 нм в красную (-406 см^{-1}). В используемой модели [43] матрица моделировалась гетерокластером $\text{Na}_2\text{Kr}_{62}$, и положение полосы в электронном спектре Na_2 ассоциировалось с разностью орбитальных энергий двухатомной молекулы: $\pi_u - \sigma_g$ для перехода $\text{B} - \text{X}$ и $\sigma_u - \sigma_g$ для перехода $\text{A} - \text{X}$. Для расчетов электронной структуры внедренной в матрицу молекулы применялись неэмпирические методы квантовой химии (приближение Хартри-Фока-Рутана с помощью базисов 3-21G или 6-31G*), для расчетов конфигураций гетерокластеров $\text{Na}_2\text{Kr}_{62}$ – методы молекулярной динамики. С полученными «мгновенными» структурами производились расчеты электронного распределения в молекуле 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. Моделирование позволяет правильно оценить матричные эффекты: сдвиги полос в электронном спектре Na_2 вследствие влияния криптонового окружения происходят в разные стороны для переходов $\text{A} - \text{X}$ и $\text{B} - \text{X}$. Рассчитанные величины сдвигов весьма близки к экспериментальным данным, и добиться лучшего результата достаточно трудно.

Теоретические работы [42,43] демонстрируют тонкие эффекты в наносистемах, а именно влияние сольватных оболочек инертных газов на электронные свойства матрично-изолированных частиц. Эти исследования, выполненные в начале 90-х гг., также интересны с методической точки зрения, поскольку фактически в них использованы комбинированные (или гибридные) подходы квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ). Центральная часть (кластер металла) рассматривается на квантовом уровне, влияние периферии (атомов растворителя) на электронную структуру центра учитывается через одноэлектронные эффективные потенциалы, а конфигурации всей системы определяются при классическом молекулярно-динамическом моделировании. Подобные подходы КМ/ММ спустя десятилетие становятся одним из самых популярных способов моделирования свойств больших молекулярных систем.

Моделирование структурных элементов металлоорганических соконденсатов

Реакции переходных металлов с органическими мезогенными молекулами представляют особый интерес ввиду возможного их использования в синтезе новых материалов на основе жидких кристаллов. Подобные жидкокристаллические материалы обладают важными электрофизическими характеристиками и могут найти применение в оптоэлектронике. Квантово-химические расчеты электронных и колебательных спектров модельных комплексов серебра с центральным 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.

Молекула цианобифенила

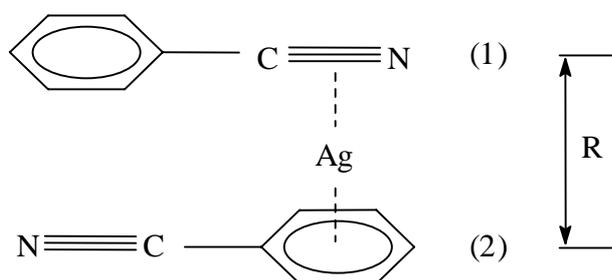


содержит два активных центра: ароматические кольца и полярную цианогруппу, сопряженную с ароматической системой. Переходный металл может образовывать комплексы с цианобифенилами по π -донорному и π -акцепторному механизму. Реакции между атомами переходных металлов и мономерами или димерами цианобифенилов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

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

(PhCN)Ag₂ привели к заключению, что глобальный минимум для этих систем соответствует комплексам σ -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 см⁻¹, соответственно. Поэтому такие конфигурации вряд ли могут реализоваться в пленках Ag-5CB.

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



Система обладает плоской симметрией с атомом серебра, помещенным на равных расстояниях от лигандов – 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 (PhCN)₂Ag, другое – конфигурации с переносом заряда (PhCN)₂⁻Ag⁺. При больших R (R > 4,7 Å) нейтральный атом серебра внедрен в полость между лигандами. Около R = 4,7 Å происходит радикальная перестройка в распределении электронной плотности: электрон с атома серебра переходит на лиганды, и конфигурация с переносом заряда доминирует при R < 4,7 Å. При R < 4,7 Å почти вся электронная плотность, заимствованная с серебра, переходит на π^* -систему бензольного кольца лиганда PhCN (2) (нижнее на схеме), тогда как только небольшая часть электронного заряда переходит на π^* -орбитали CN лиганда PhCN (1) (верхнее 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 асимметричное окружение по отношению к CN-группам (упрощенная картина была

представлена на схеме). Донирование небольшой части электронной плотности с серебра на антисвязывающие орбитали CN одного лиганда приводит к возрастанию соответствующего межъядерного C-N-расстояния и уменьшению кривизны потенциальной поверхности вдоль этой координаты, т. е. к сокращению частоты колебаний. Донирование большей части заряда с Ag на π^* систему другого лиганда вызывает перераспределение электронной плотности в образовавшемся отрицательном ионе с уменьшением соответствующей частоты CN-колебаний на другую величину.

Кроме того, была проведена оценка матричного сдвига частот колебаний на количественном уровне [23]. Для этой цели снова применялась модель, представленная ранее на схеме. Были выделены 3 характерных значения расстояний между лигандами R : $R = 4,4 \text{ \AA}$ (конфигурация с переносом заряда), $R = 4,8 \text{ \AA}$ (нейтральная конфигурация) и $R = 4,7 \text{ \AA}$ (критическая точка для электронного перехода), и проанализированы сечения поверхности потенциальной энергии, соответствующее C – N-координате. При расстояниях 4,4 и 4,8 \AA производился расчет ограниченным методом Хартри-Фока для открытых оболочек на соответствующих конфигурациях, при расстоянии 4,7 \AA – методом МКССП с усреднением по двум конфигурациям. Сначала проводилась частичная неградиентная оптимизация геометрии по отношению к расстояниям C – N, C – C (между ближайшими углеродными атомами бензольного кольца и цианогруппы) при сохранении других параметров фиксированными. Затем были рассчитаны точки на потенциальной поверхности около найденной равновесной координаты C – N и получены численные оценки кривизны потенциальной поверхности и частот колебаний групп CN. В 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}).

Расчет электронного спектра для модельной структуры цианобифенила, приведенного ранее на схеме, был произведен методом конфигурационного взаимодействия (КВ) первого порядка. Интерес представляли разности энергии между основным и возбужденными электронными состояниями комплекса $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, соответствующие силы осцилляторов и заряды на фрагментах комплекса. Метод КВ первого порядка в нашем случае подразумевает однократные возбуждения электронов относительно исходной волновой функции, состоящей из 44 конфигураций и построенной по схеме МКССП. В результате волновая функция в методе КВ содержит 96844 конфигурационные функции состояния (КФС).

На рис. 32 представлены рассчитанный электронный спектр модельного комплекса и для сравнения экспериментальный УФ-спектр поглощения соконденсата Ag – 5CB –

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 5СВ 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.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте аргументы о конкурентных механизмах реакций частиц магния с галогенуглеводородами.
2. Охарактеризуйте особенности криореакций частиц различных металлов с диоксидом углерода.
3. Объясните особенности и причины взрывных криореакций.
4. Приведите примеры применения полимеров для стабилизации моно- и биметаллических наночастиц.
5. Опишите и объясните особенности спектров серебро – свинец.
6. Охарактеризуйте особенности изменения проводимости моно- и би-наночастиц различных металлов.
7. На каких свойствах жидких кристаллов основано их использование в качестве стабилизаторов?
8. Объясните изменения, наблюдаемые в электронных спектрах и спектрах ЭПР в системе серебро – цианобифенил.
9. Приведите примеры использования метастабильных комплексов для изучения активности частиц металлов.
10. Охарактеризуйте особенности электронного строения РЗЭ.
11. Охарактеризуйте особенности реакций частиц самария со спиртами и углеводородами.
12. Назовите специфические особенности реакций частиц металлов в низкотемпературных соконденсатах.

13. Проанализируйте реакционные возможности метода криоконденсации.
14. На примере самария и гольмия объясните особенности их спектров в матрице аргона.
15. Назовите и объясните особенности реакций частиц магния с галогенметанами при сверхнизких температурах.
16. Сравните реакции частиц магния и самария в двойных и тройных системах.
17. Охарактеризуйте особенности реакций частиц магния с четыреххлористым углеродом. Сформулируйте возможный механизм реакции.
18. Поясните на примерах понятия активности и селективности наночастиц металлов.
19. Объясните на примере частиц серебра, как можно управлять их размером и формой.
20. Охарактеризуйте особенности полуэмпирических, неэмпирических и гибридных методов теоретического моделирования.
21. Назовите наиболее перспективные пары для образования смешанных кластеров.
22. Как влияет на спектр содержание свинца в кластере Ag_mPb_n ?
23. Как моделируются свойства соединений частиц металла, включенных в матрицы?
24. Охарактеризуйте подходы к моделированию металлоорганических соконденсатов.

Список литературы к главе 4

1. Sergeev G. B., Batyuk V. A. Cryochemistry; M.: Мир, 1981.
2. Сергеев Г. Б. Крионанохимия – новое направление // Наука и человечество. Международный ежегодник 95-97. М.: Изд-во «Знание», 1997. С. 58-63.
3. Сергеев Г. Б. Физикохимия ультрадисперсных систем // Сборник научных трудов V всероссийской конференции. Ч. I. Екатеринбург: УРО РАН, 2001. С. 12-23.
4. Sergeev G. B., Smirnov V. V., Zagorskii V. V. J. Organometal.Chem. 1980, 201 9-20.
5. Сергеев Г. Б. Химия низких температур и криохимическая технология. М.: Изд-во МГУ, 1987.
6. Сергеев Г. Б., Загорская О. В., Загорский В. В., Леенсон И. А. Хим физика 1986, 5(?), 1384-1932.
7. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средства к электрону. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
8. Сергеев Г. Б., Загорская О. В. Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 1987. ??(?). С. 362-364.
9. Solov'ev V. N., Policarpov E. V., Nemukhin A. V., Sergeev G. B. J.Phys.Chem.A 1999, 103 6721-6725.
10. Boronina, T. N.; Lagadic, I.; Sergeev, G. B.; Klabunde, K. J. Environ.Sci.Technol. 1998, 32 2614-2622.
11. Сергеев Г. Б., Загорский В. В., Косолапов А. М. Хим.физика 1982, 1(12), 1719-1721.
12. Сергеев Г. Б. Вестник Московского университета, Серия 2, Химия. 1999, ?0 312-322.
13. Efremov M. U., Batsulin A. F., Sergeev G. B. Mendeleev Communications 1999, 7-9.
14. Сергеев Г. Б. Ж.ВХО им.Менделеева 1990, 35(5), 566-575.
15. Сергеев Г. Б., Комаров В. С., Звонов А. В. Доклад АН СССР 1988, 299(3), 665-668.
16. Sergeev G., Zagorsky V., Petrukhina M. J.Mater.Chem. 1995, 5(?), 31-34.
17. Sergeev G. B., Petrukhina M. A. Progr.Solid St.Chem. 1996, 24 183-211.

18. Sergeev G., Zagorsky V., Petrukhina M., Zav'yalov S., Grigor'ev E., Trakhtenberg L. *Anal.Comm.* 1997, 34 113-114.
19. Sergeev B. M., Sergeev G. B., Prusov A. N. *Mendeleev Commun.* 1998, 1-2.
20. Ермилов А. Ю., Немухин А. В., Сергеев Г. Б. *Известия АН Серия Химия.* 1998, 62(6), 1169-1173.
21. Загорский В. В., Ивашко С. В., Сергеев Г. Б. *Вестник Московского университета. Сер.2, Химия* 1998, 39 349-352.
22. Vovk E. V., Shabatina T. I., Vlasov A. V., Sergeev G. B. *Supramolec.Sci.* 1997, 4 509-514.
23. Ozhegova N. V., Shabatina T. I., Nemukhin A. V., Sergeev G. B. *Mendeleev Communications* 1998, ? 218-220.
24. Shabatina T. I., Vovk E. V., Ozhegova N. V., Morosov Y. N., Nemukhin A. V., Sergeev G. B. *Mat.Sci.and Eng.C* 1999, 8-9 53-56.
25. Поликарпов Е. В., Шабатина Т. И., Сергеев Г. Б., Немухин А. В. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия.* 2000. 41(5), 283-285.
26. Shabatina T. I., Vovk E. V., Timoshenko V. A., Morosov Y. N., Sergeev G. B. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 2002, 198-200 255-259.
27. Cloke F. G. N. *Chemical Society Reviews* 1993, 17.
28. Luebcke M., Sonntag B., Niemann W., Rabe P. *Phys.Rev.B* 1986, ??(?), 5184-5190.
29. Сергеев Г. Б., Загорский В. В., Гришечкина М. В. *Металлорг.химия* 1988, 1(5), 1187-1189.
30. Сергеев Г. Б., Загорский В. В., Гришечкина М. В. *Металлорг.химия* 1988, 1(4), 820-825.
31. Сергеев Г. Б., Комаров В. С., Тарханова И. Г. *Кинетика и катализ* 1990, 31(1), 209-213.
32. Власов А. В., Шабатина Т. И., Сергеев Г. Б. *Журн.физ.химии* 2002, 76(11), -1981.
33. Шестаков А. Ф., Соловьев В. Н., Загорский В. В., Сергеев Г. Б. *Журн.физ.химии* 1994, 68 155-158.
34. Klotzbuecher W. E., Petrukhina M. A., Sergeev G. B. *J.Phys.Chem.A* 1997, 101 4548-4554.

35. Solov'ev V. N., Sergeev G. B., Nemukhin A. V., Burt S. K., Topol I. A. *J.Phys.Chem.A* 1997, 101(46), 8625-8630.
36. Sergeev G. B., Shabatina T. I., Solov'ev V. N., Nemukhin A. V. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2000, 56 2527-2537.
37. Mikhalev S. P.; Solov'ev V. N., Sergeev G. B. Finland, 2002; pp. 100-101.
38. Сергеев Б. М., Кирюхин М. В., Бахов Ф. Н., Сергеев В. Г. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия.* 2001, 42 (5), 308-314.
39. Кирюхин М. В., Сергеев Б. М., Прусов А. Н., Сергеев В. Г. *Высокомолек.Соед.Б* 2000, 42(6), 1069-1073.
40. Конюхов С. С., Поликарпов Е. В., Немухин А. В. *Хим.физика* 1999, 18 67-70.
41. Немухин А. В., Григоренко Б. Л., Сергеев Г. Б. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия.* 1995, 36(4), 379-382.
42. Grigorenko B. L., Nemukhin A. V., Sergeev G. B., Stepanyuk V. S., Szasz A. *Phys.Rev.B.* 1994, 50 18666-18669.
43. Nemukhin A. V., Grigorenko B. L., Sergeev G. B. *Canad.J.Phys.* 1994, 72 909-912.
44. Зейналов Р. А., Блинов Л. М., Гребенкин М. Ф., Островский Б. И. *Кристаллография* 1988, 33 185.