

УДК 621.794

Тенденции развития нанохимии

И. В. Мелихов

ИГОРЬ ВИТАЛЬЕВИЧ МЕЛИХОВ — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией гетерогенных процессов Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: кинетика гетерогенных процессов, нанохимия.

119992 Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М. В. Ломоносова, тел. (095)939-34-49,
E-mail: melikhov@radio.chem.msu.ru

Термин «нанохимия» не канонизирован, но судя по косвенным признакам, большинство исследователей, вплотную занимающихся изучением тел надмолекулярного размера, считают ее самостоятельным направлением поиска. Это направление имеет собственные предмет и методы исследования, теорию и область приложения результатов. Объектами нанохимии являются тела с такой массой, что их эквивалентный размер (диаметр сферы, объем которой равен объему тела) остается в пределах наноиного интервала $d = 0,1-100$ нм. В данном интервале любое свойство X_i специфически зависит от его массы, т. е. функции $X_i(m)$ на верхней границе наноиного интервала $m \rightarrow m_i$ изменяют вид.

Каждое свойство тела имеет собственное значение m_i и соответствующий ему предельный размер d_i . У некоторых свойств изменение функции $X_i(m)$ наступает уже при $d \rightarrow 10$ нм, но это не исключает необходимости проследить за данной функцией во всем наноиного интервале.

Общей причиной появления специфических функций $X_i(m)$ в наноиного интервале является соизмеримость размера нанометрового тела в данном интервале с «радиусом действия» межатомных сил. У тела размером $d < d_i$ все атомы сближены настолько, что взаимодействие каждого из них с любым другим атомом существенно влияет на свойство X_i . Если же $d > d_i$, то некоторые атомы оказываются столь удаленными друг от друга, что их взаимодействие почти не сказывается на X_i . Поэтому объектом нанохимии можно считать тела, у которых взаимодействия каждого атома со всеми другими атомами являются значимыми.

Круг объектов, исследуемых нанохимией, непрерывно расширяется. Химики всегда стремились понять, в чем состоят особенности тел нанометровых размеров. Это привело к бурному развитию коллоидной и макромолекулярной химии. Уже к 1960 г. были получены данные о хемосорбции на поверхности одиночных металлических нанокристаллов при наблюдении за процессом *in situ* в лаборатории Эрвина Мюллера. В 80–90 гг., благодаря методам электронной, атомно-силовой и туннельной микроскопии, удалось наблюдать за поведением нанокристаллов металлов и неорганических солей, белковых молекул, фуллеренов и нанотрубок, а в последние годы такие наблюдения стали массовыми.

Наметился переход к новому этапу развития науки — к этапу визуализации нанотел и наблюдения за их поведением *in situ*. Этот этап, подготовленный физикой и химией прошлого, знаменуется ускоренным развитием нанохимии.

Предмет исследования

В нанохимии изучаются физико-химические наносистемы. Наносистема — это множество нанотел (наночастиц) и окружающая их среда, ограниченная стенками. Среда неоднородна, а нанотела, одновременно находящиеся в системе, не идентичны. Состояние системы в любой момент t характеризуется функциями распределения нанотел $\varphi(\vec{X}_i, t)$ и участков среды $\Psi(\vec{\xi}_i, t)$ по параметрам состояния (по свойствам) $\{X_i\}$ и $\{\xi_i\}$. Система открыта и эволюционирует в результате притока веществ и энергии. Систему изучают с целью установления закономерностей изменения свойств отдельного нанотела в его связи со свойствами среды и выявления взаимосвязи функций $\varphi(\vec{X}_i, t)$ и $\Psi(\vec{\xi}_i, t)$ в процессе эволюции. При исследованиях выявляют связь состояния нанотел

Основные объекты нанохимических исследований (наночастицы и соответствующие им наносистемы)

Наночастицы	Наносистемы
Фуллерены	Кристаллы, растворы
Тубулены	Агрегаты, растворы
Молекулы белков	Растворы, кристаллы
Полимерные молекулы	Золи, гели
Нанокристаллы неорганических веществ	Аэрозоли, коллоидные растворы, осадки
Мицеллы	Коллоидные растворы
Наноблоки	Твердые тела
Пленки	Тела с пленкой на поверхности
Ленгмюра—Блоджетт	
Кластеры в газах	Аэрозоли
Наночастицы в слоях различных веществ	Наноструктурированные пленки

со свойствами атомов, составляющих систему, и разрабатывают молекулярно-кинетическую теорию ее эволюции. Основные объекты исследований приведены в таблице.

Теория наносистем

Наносистемы, как правило, удалены от равновесия и нестационарны. Поэтому основой теоретического анализа их поведения является кинетическое уравнение для функции распределения наночастиц по состояниям [1, 2].

Состояние каждой наночастицы в любой момент t характеризуют ее масса m , пространственные координаты и скорость движения в лабораторной системе координат, расстояния до каждой из других наночастиц системы (внешние координаты наночастиц $\{Y_i\}$ в фазовом пространстве), а также параметры состояния каждого из составляющих ее атомов (внутренние координаты наночастицы $\{Z_i\}$), т. е.

$$\{X_i\} = \{Y_i\}, \{Z_i\}.$$

Внутренние координаты наночастицы включают массы, скорости движения ядер относительно центра массы наночастицы, расстояния до каждого из соседних ядер и параметры распределения электронной плотности вокруг них.

В процессе эволюции наносистемы каждый из атомов наночастиц дискретно переходит из одних разрешенных состояний в другие. Однако число разрешенных состояний столь велико, что изменение состояния наночастицы можно характеризовать вероятностью ω перехода из состояния $\{X_{i0}\}$ в состояние $\{X_i\}$ за интервал Δt при условии

$$\int_{X_{ip}}^{X_{im}} \omega d\vec{X}_i = 1$$

где X_{ip} и X_{im} — нижняя и верхняя границы разрешенного интервала изменения X_i , а интегрирование проводится по всем X_i .

При данном условии кинетическое уравнение для функции $\phi(X_i, t)$ распределения наночастиц по состояниям имеет вид

$$-\frac{\partial \phi}{\partial t} = \sum_{i=1}^p \frac{\partial}{\partial X_i} \left\{ G_i \phi - \sum_{j=1}^p \frac{\partial}{\partial X_j} \left[G_{ij} \phi - \sum_{k=1}^p \frac{\partial}{\partial X_k} (G_{ijk} \phi - \dots) \right] \right\} + \lambda \phi \quad (1)$$

где p — число параметров состояния, однозначно характеризующих систему; G_i, G_{ij}, G_{ijk} и т. д. — кинетические функции от $\{X_i\}$ и свойств среды $\{\xi_i\}$; λ — частота перехода наночастиц из рассматриваемого коллектива частиц в какой-либо другой коллектив.

Кинетические функции определяются вероятностью ω , так что основная задача теории состоит в разработке способов расчета функции

$$\omega = \omega(\vec{X}_i, \vec{\xi}_i) \quad (2)$$

исходя из «первых принципов». Определив функцию (2), можно при заданном значении λ решить уравнение (1) и обобщить результаты решения в виде закономерностей эволюции наносистемы. Однако пока эта задача не решена и приходится ограничиваться разработкой теоретических моделей для отдельных кинетических функций [3].

В рамках этих моделей система представляется как «облако» точек в многомерном фазовом пространстве, где координаты каждой точки совпадают с внутренними и внешними координатами одного из нанотел. Принимается, что точки перемещаются под влиянием движущих сил, аналогичных механическим силам, со скоростью направленного движения

$$G_i = K_{Gi} F_i(\vec{X}_i, \vec{\xi}_i)$$

где K_{Gi} — кинетический коэффициент; $F_i(\vec{X}_i, \vec{\xi}_i)$ — движущая сила элементарного процесса, ответственно за изменение X_i .

Поверхность наночастиц представляется как совокупность ряда структурных элементов с разной вероятностью ω_j присоединения к ним атомов среды, а движущей силой процесса считается превышение свободной энергии среды над равновесной или пересыщение

$$\xi_1 = \frac{C}{C_x} - 1$$

где C — концентрация атомов в среде; C_x — растворимость наночастицы.

Тогда

$$G_i = m_0 \sum_j n_j (\omega_j - \nu_j) = m_0 \xi_1 K_{Gi}$$

где m_0 — масса атома; n_j — число структурных элементов данного вида на поверхности частицы, ν_j — вероятность отрыва атомов от данного структурного элемента в единицу времени

$$K_{Gi} = \sum_j n_j (\omega_{j0} - \nu_{j0})$$

где ω_{j0} и ν_{j0} — частоты присоединения и отрыва при $\xi_1 = 1$.

Представление о движущей силе целесообразно использовать при независимости K_{Gi} от $F_i(\vec{X}_i, \vec{\xi}_i)$. Однако в наносистемах «линейные» процессы не распространены и зависимость K_{Gi} от движущей силы может быть сложной. Формально-кинетическое рассмотрение процесса показало, например, что если укрупнение тела связано с образованием двухмерных кластеров на его поверхности, то

$$K_G = \frac{A(\vec{X}_i) \xi_1^p}{[1 + B(\vec{X}_i) \xi_1^n]}, \quad (3)$$

где p и n — численные параметры; $A(\vec{X}_i)$ и $B(\vec{X}_i)$ — функции, характеризующие кинетику зарождения и разрастания двухмерных кластеров.

При условии (3) представление о движущей силе не приводит к упрощению задачи в сравнении с непосредственным рассмотрением связи функций $A(\vec{X}_i)$ и $B(\vec{X}_i)$ с молекулярным движением.

При теоретическом анализе учитывают, что действие случайных факторов на движение тела в фазовом пространстве может быть определяющим. При этом, если на направленное движение тела в фазовом пространстве накладываются хаотические блуждания, аналогичные броуновскому движению, то

$$G_{ii} = \frac{1}{2} a_i(\vec{X}_i) G_i \quad (4)$$

где $a_i(\vec{X}_i)$ — характеристическая амплитуда флуктуаций параметра X_i , доступная для молекулярно-кинетической трактовки.

С целью отыскания кинетических функций и величин $a_i(\vec{X}_i)$ разработан ряд моделей поведения одиночных тел, находящихся в среде (частных моделей), в том числе моделей укрупнения, растворения, пространственного перемещения, изменения формы в потоке среды, сорбции, залечивания дефектов кристаллической решетки, электрической и магнитной поляризации.

Частные модели для всех X_i дадут возможность решить уравнение (1). Однако сейчас они не разработаны в достаточной мере. На это указывают результаты изучения пространственного перемещения тел в газе [4]. Ранее считали, что единственной движущей силой перемещения тела в «неподвижном» газе является сила тяготения, действие которой осложнено броуновским движением. Однако детальный анализ показал, что если тело поглощает газ вследствие топохимической реакции, то на тело действует дополнительная хемореактивная сила, которая изменяет скорость его направленного движения и вызывает хемореактивные блуждания. При этом коэффициент хемореактивных блужданий G_{ij} у достаточно крупных тел может на порядок превышать коэффициент броуновской диффузии G_{ii} .

При детальном описании движения тела необходимо рассматривать перемещение каждого его атома и суммировать их. Применительно к перемещению в реальном пространстве это делают методом молекулярной динамики, принимая, что атомы перемещаются по законам классической механики при потенциале межатомного взаимодействия Леннарда-Джонса, Морзе, Букингема или других постулативных потенциалах. При этом выявляется, что тело весьма «чувствительно» к форме потенциала. Например, расчеты показали, что если тело, имеющее молекулярно-гладкую поверхность, находится в потоке жидкости, а атомы жидкости и тела взаимодействуют в соответствии с потенциалом Леннарда-Джонса, то характер движения жидкости относительно тела зависит от отношения энергетического (ϵ_j) и размерного (σ_j) параметров потенциала взаимодействия атомов жидкости друг с другом ($j = 1$) и с атомами тела ($j = 2$). Так, при

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} < 0,6 \quad \text{и} \quad \frac{\sigma_2}{\sigma_1} < 1 \quad (5)$$

результатирующая скорость движения атомов жидкости относительно тела на некотором расстоянии от его поверхности увеличивается скачком [5]. Жидкость как бы скользит по неподвижному слою на поверхности тела. Если же условия (5) не выполняются, то скачка не наблюдается. А если углеродная нанотрубка длиной 1,34 нм и диаметром 0,81 нм находится в «облаке» молекул воды, то при $\epsilon_2 = 0,549$ кДж/моль и $\sigma_2 = 0,328$ нм внутрь трубки могут войти четыре—шесть молекул с частотой входа $\omega_i = 2 \cdot 10^{-10}$ с⁻¹. Если же $\epsilon_2 = 0,272$ кДж/моль и $\sigma_2 = 0,341$ нм, то внутрь трубки может попасть только одна—две молекулы при значительно меньшей частоте [6].

Данные примеры указывают на важность проблемы расчета потенциала межатомного взаимодействия в объеме тела и в среде.

При детальном описании тела во множество $\{Z_i\}$ можно ввести параметры внутриатомного распределения электронной плотности. Эти параметры определяются решением уравнения Шредингера.

Однако найти точное решение уравнения Шредингера для множества электронов и ядер трудно, так что приходится ограничиваться приближенными кластерными и зонными моделями, использовать методы функционала плотности, Хартри—Фока и т. д. В какой мере приближенные методы приблизят к пониманию функций $Z_i(m, \vec{\xi}_i)$, пока неясно. Но тенденция к квантово-химической расшифровке данных функций развивается.

Из изложенного следует, что теория наносистем пока не построена. Нет ни одной наносистемы, для которой функция $\Phi(\vec{X}_i, t)$ была бы рассчитана, исходя из «первых принципов». Для простейших наносистем, например облака наночастиц, которое состоит из атомов, взаимодействующих по Леннарду-Джонсу, эту функцию можно рассчитать, введя несколько «подгоночных» параметров. Но такие системы редко встречаются на практике.

Физико-химическая эволюция наносистем

Если исходным состоянием системы является тело твердого реагента А, окруженное газом (раствором) реагента В, то эволюционный маршрут системы таков. Тело испаряется (растворяется). В паре происходит гомогенная реакция $A + B \longrightarrow AB$ и пар становится пересыщенным по АВ. В нем зарождаются, растут, агрегируют и «старятся» наночастицы АВ, причем при старении изменяется их форма, ликвидируется неравновесная нестехиометричность и совершенствуется структура. Одновременно с этим молекулы В переходят из газа на поверхность тела А, где образуют поверхностные наночастицы АВ. Кроме того, молекулы В диффундируют в объем тела, где происходит структурная перестройка с выделением объемных наночастиц АВ. При этом поверхностные и объемные наночастицы укрупняются и «старятся». Все другие маршруты эволюции можно рассматривать как варианты данного.

Как правило, наносистемы развиваются двухэтапно. На первом этапе, когда в системе преобладают зарождение и рост наночастиц, к ней интенсивно подводят вещества и энергию. На втором же этапе, когда в системе доминирует агрегирование и совершенствование

агрегатов, подвод веществ и энергии стремятся минимизировать. В результате этого скорость эволюции системы

$$F = \frac{d\varphi(\vec{X}_i, t)}{dt}$$

при переходе от первого этапа ко второму уменьшается.

На любом этапе укрупнение наночастиц происходит с флуктуирующей скоростью, причем колебания частот присоединения молекул к отдельной частице часто синхронизируются так, что флуктуации приобретают групповой характер. При этом амплитуда флуктуаций $a_i(\vec{X}_i)$ может быть соизмерима со средним значением $\langle X_i \rangle$. У микронных тел флуктуации с большой амплитудой неоднократно наблюдали *in situ*. У нанокристаллов белков и сульфата бария *in situ* был прослежен механизм возникновения таких флуктуаций: они являлись следствием резкого различия скоростей образования и укрупнения двухмерных кластеров на поверхности нанокристаллов [7, 8]. У наночастиц карбоната и сульфата бария флуктуации были выявлены по изменению функции $\varphi(\vec{X}_i, t)$. Это изменение описывалось одномерным уравнением (1) при соизмеримых значениях $a_i(\vec{X}_i, \vec{\xi}_i)$ и $\langle X_i \rangle$. Данные примеры указывают на то, что определение функций $a_i(\vec{X}_i, \vec{\xi}_i)$ должно войти в исследовательскую практику.

Первый этап эволюции наносистемы, образовавшейся в сильно пересыщенной среде, характеризуется морфологическим многообразием наночастиц [9]. При высоких пересыщениях в среде формируются кластеры разной конфигурации, которые превращаются в наночастицы различного габитуса, состава и структуры. Большинство из них может существовать только в сильно пересыщенных средах и при уменьшении пересыщения среды перестраивается в более устойчивые формы. Например, при конденсации углерода из пара высокого пересыщения образуются наночастицы аморфного углерода, графита, нанотрубки разного диаметра и фуллерены разной массы. Среди них наиболее устойчивы частицы графита, в которые со временем превращаются все остальные формы. Каждая форма характеризуется собственной функцией $\varphi(\vec{X}_i, t)$ и развивается в условиях конкуренции между формами. Наличие в наносистемах параллельных конкурирующих процессов приводит к тому, что изменение свойств системы может приобретать колебательный характер. Это проявляется в колебаниях массы дисперсной фазы в проточном реакторе полного перемешивания, где происходит образование и рост наночастиц при стационарном режиме подачи реагентов в реактор, или в появлении колец Лизеганга в трубчатом реакторе, где обеспечивается встречная диффузия реагентов. В проточном реакторе колебания вызваны тем, что ввод реагентов способствует увеличению пересыщения среды, а следовательно, числа и массы наночастиц в реакторе, а вывод — уменьшению их числа и массы. При образовании колец Лизеганга конкурируют диффузия компонентов среды, способствующая увеличению концентрации реагентов в зоне реакции, и выделение дисперсной фазы, приводящее к снижению этой концентрации. Конкуренция и колебания свойств дисперсных

фаз в последнее время вызывают повышенный интерес и, вероятно, в дальнейшем будут детально исследоваться [10].

Реакционная способность и топохимические реакции

Реакционную способность ультрадисперсного твердого реагента можно охарактеризовать величиной

$$\Gamma = \frac{m_0}{M} \int_{X_{ip}}^{X_{im}} \left(\sum_i n_i \gamma_i \right) \varphi(\vec{X}_i, t) d\vec{X}_i \quad (6)$$

где M — масса твердого реагента в единице объема системы, γ_i — вероятность появления молекулы продукта реакции на данном структурном элементе поверхности наночастицы в единицу времени при стандартной концентрации второго реагента в среде.

Соотношение (6) отражает тенденцию к увеличению реакционной способности на первом этапе, когда величины $\varphi(\vec{X}_i, t)$ и n_i возрастают [11]. На втором этапе уменьшается величина n_i за счет агрегирования и оствальдова созревания, но может возрастать γ_i за счет взаимного влияния нанокристаллов в агрегатах. В общем случае функции $n_i(\vec{\xi}_i, \vec{X}_i)$ и $\gamma_i(\vec{\xi}_i, \vec{X}_i)$ неизвестны. Однако информация о них накапливается относительно быстро. Накапливают также опытные данные о том, каковы специфические механизмы топохимических реакций в наносистемах.

Специфика наночастиц проявляется, если на их поверхности имеет место заметное превышение числа структурных элементов с высокой вероятностью γ_i . У нанокристаллов значительно больше «вершинных и реберных» структурных элементов, чем у крупных кристаллов. Кроме того, у нанокристаллов имеются грани, не свойственные крупным кристаллам. Кроме того, вероятность реакции на каждом структурном элементе может заметно зависеть от размера частиц. Поэтому проблема эволюции реакционной способности представляется актуальной.

Первой стадией топохимической реакции является хемосорбция молекул реагента. Количество вещества, хемосорбированного наночастицами, можно представить в виде

$$A = C_A \int_{X_{ip}}^{X_{im}} \left(\sum_i k_i n_i \right) \varphi(\vec{X}_i, t) d\vec{X}_i \quad (7)$$

где C_A — число молекул сорбата в единице объема среды, k_i — коэффициент адсорбции данным структурным элементом.

Соотношение (7) отражает тот факт, что реагент переходит из среды на поверхность тел с изменяющимися свойствами. Если скорость такого перехода значительно больше скорости эволюции F , то вскоре после введения реагента в систему коэффициент k_i достигает квазиравновесного значения k_{ip} . После этого величина A изменяется со скоростью, определяемой скоростью F . Если же скорость сорбции соизмерима с F , то $k_i = k_i(\vec{X}_i, t)$.

Коэффициент k_i связан с частотами присоединения $\omega_i(\vec{X}_i, C)$ и отрыва $\nu_i(\vec{X}_i, C)$ молекул реагента от наночастицы на участке данного структурного элемента. Эти частоты доступны для расчета методами молекулярной динамики при уравнении движения, учитывающем колебательные и электронные возбуждения присоединяющихся и отрывающихся молекул.

Хемосорбция может привести к топохимическому превращению наночастиц по двум маршрутам: сорбционному и кристаллизационному.

При сорбционном маршруте атомы (молекулы) реагента после адсорбции диффундируют в объеме наночастицы до тех пор, пока его количество в объеме не станет стехиометричным. При кристаллизационном маршруте растворимость реагента в объеме наночастиц столь мала, что диффузия в объем не изменяет состава наночастиц, но в адсорбционном слое формируются зародыши продукта реакции, которые разрастаются в объеме наночастицы до тех пор, пока вся она не превратится в продукт. Растворение реагента в объеме наночастиц и разрастание зародышей сопряжены с деформацией кристаллической решетки, так что скорость топохимического процесса зависит от возможности релаксации напряжений. Условия релаксации напряжений у мелких и крупных тел различны. Поэтому при укрупнении тел возможна смена маршрута реакции. Например, кристаллы Fe_3O_4 поглощают кислород с образованием $\gamma-Fe_2O_3$ по сорбционному маршруту, если они имеют размер $d < 300$ нм; если же их размер превышает 300 нм, то при тех же условиях реализуется кристаллизационный маршрут. Окисление Mn_3O_4 при $d = 100$ нм приводит к Mn_5O_8 по сорбционному, а при $d > 1$ мкм — к $\alpha-Mn_2O_3$ по кристаллизационному маршруту [12]. Столь существенные изменения в составе и структуре продуктов делают проблему релаксации напряжений в реагирующих наночастицах важным объектом исследований. Эволюция релаксационных возможностей наночастиц представляется существенной частью данной проблемы.

При кристаллизационном маршруте могут реализоваться условия, при которых зарождение центров кристаллизации продукта происходит с малой вероятностью. В таких условиях развитию топохимической реакции могут способствовать агрегаты наночастиц. Так, если фронт превращения, сформировавшийся в одной из частиц агрегата, может перейти на соседние частицы, то один центр кристаллизации вызовет превращение целой группы частиц. Такая эстафетная топохимическая реакция обнаружена при превращении аморфного трикальцийфосфата в гидроксипатит. Возможность перехода фронта превращения с одной частицы на другую определяется структурой областей их контакта в агрегатах. Накопление данных о контактах наночастиц, имеющее самостоятельный интерес, уже превратилось в отдельное направление поиска.

Скорость топохимической реакции непосредственно связана с трансляционной и вибрационной подвижностью атомов наночастиц.

На первом этапе эволюции трансляционная подвижность атомов высока вследствие наличия неравновесных структурных дефектов, на что указывает высокая скорость изотопного обмена у ультрадисперсных твердых веществ со средой непосредственно после их образования. На втором этапе подвижность уменьшается след-

ствие залечивания дефектов. Возможность для залечивания дефектов у малых частиц больше, чем у крупных, так как большая часть дефектов залечивается путем «диффузии» к поверхности с последующей поверхностной «аннигиляцией». В результате этого уже в начале второго этапа нанокристаллы могут иметь квазиравновесную дефектность. У нанокристаллов с такой дефектностью трансляционная подвижность атомов больше, чем у крупных монокристаллов, причем, судя по результатам компьютерного моделирования, у них повышена вероятность групповых перемещений. Это приводит к тому, что коэффициент диффузии кислорода в нанокристаллы TiO_2 на пять—шесть порядков больше, чем в крупные кристаллы [13]. Подобных данных опубликовано много, но они редко сопровождаются доказательством того, что нанокристаллы имеют совершенную структуру. Вибрационная подвижность атомов, по-видимому, сложным образом зависит от размера и степени агрегирования наночастиц, а также от свойств среды. Сложность проблемы, по-видимому, требует сосредоточиться на ее решении.

Катализ в наносистемах

Большинство каталитических систем являются наносистемами [10]. При гетерогенном катализе активное вещество стараются нанести на носитель в виде наночастиц, чтобы увеличить их удельную поверхность. При гомогенном же катализе молекулы активного вещества часто сами по себе имеют нанометровые размеры. Наиболее благоприятные условия для гомогенного катализа создаются, когда молекулы реагента быстро адсорбируются наночастицами и медленно десорбируются, но имеют высокую поверхностную подвижность и, следовательно, большую скорость реакции на поверхности, а при реакции образуются молекулы такой структуры, при которой скорость десорбции резко возрастает. Если эти условия в наносистеме реализуются с большей вероятностью, чем в макросистеме, то нанокатализатор имеет повышенную активность, что наблюдалось во многих системах. В связи с этим возникают вопросы, как скорости адсорбции и десорбции, поверхностная подвижность молекул и характеристическая частота актов взаимодействия реагентов зависит от размера, молекулярного рельефа и состава наночастиц и носителя. В некоторых системах на часть этих вопросов удалось получить ответы. Например, установлено, что увеличение удельной каталитической активности нанокристаллов Pt по отношению к окислению монооксида углерода при возрастании d от 10 до 60 нм обусловлено тем, что на поверхности малых нанокристаллов больше «реберных» структурных элементов, образующих переходные участки между гранями (100) и (111). На переходных участках молекулы CO находятся в линейной форме, малоподвижны и имеют дефицит электронной плотности в сравнении с молекулами на гранях [14]. Молекулы O_2 также более прочно связываются с переходными участками, так что энтальпия адсорбции на них составляет 280 кДж/моль, хотя на гранях она равна 250 кДж/моль [15]. При этом форма нанокристаллов такова, что если $d < 10$ нм, то на поверхности доминируют переходные участки, а если $d > 60$ нм, то преобладают грани.

При высокой поверхностной подвижности молекул ситуация осложняется тем, что если размер наночастицы меньше пробега адсорбированных молекул по поверхности, то вероятность встречи молекул реагентов уменьшается. Такому уменьшению может препятствовать перенос молекул с одной грани на другие. В связи с этим возникает проблема «проницаемости» ребер для мигрирующих молекул.

При катализе на коллоидных наночастицах на скорость реакции влияют также сольватация поверхности и адсорбция стабилизаторов, предотвращающих коагуляцию коллоида [16]. Например, наночастицы Pt, имеющие размер 2–4 нм, в присутствии полимерных стабилизаторов в водном растворе обеспечивают быстрое восстановление $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ до Au, а наночастицы той же Pt размером 1,5–3 нм в тех же условиях, но в присутствии лимонной кислоты действуют столь медленно, что приходится использовать инициаторы. Приведенные примеры указывают на круг проблем, которые рассматриваются сейчас и, по-видимому, останутся актуальными в дальнейшем.

Прикладная нанохимия

Можно выделить технологическое, материало-синтетическое, биомедицинское и экологическое направления прикладной нанохимии.

Работы технологического направления ориентированы на изучение химических превращений при создании и использовании наносистем в производстве [17]. В этом направлении проведены исследования термической устойчивости и химической деградации многих наносистем в условиях, приближенных к производственным. Появились работы по изучению изменения свойств наночастиц под действием зондов манипуляторов, используемых в нанотехнологии. Если зонд манипулятора перемещает наночастицу в нужное место подложки, а контроль за перемещением осуществляется с помощью туннельного микроскопа, то при сближении зонда с наночастицей на нее действует электрическое поле высокой локальной напряженности. В связи с этим появилась необходимость исследования химических превращений наночастиц в локализованных полях и, в частности, при протекании туннельного тока по поверхности и через часть объема наночастицы. Не исключено, что такие исследования разовьются в особое направление прикладной нанохимии.

Материало-синтетическое направление сейчас наиболее развито [18]. Разработаны методы получения и характеристики сотен материалов с особыми электрическими, магнитными и каталитическими свойствами, с уникальной прочностью и пластичностью. Большинство из данных методов основано на использовании многостадийных воздействий на наносистему на первом этапе ее эволюции, обеспечивающих ускоренное образование, стабилизацию, агрегирование, компактирование или «мягкое» спекание наночастиц. Особенно разнообразны методики получения нанокompозитов, а также материалов из нанотубуленов.

Иногда удается добиться одностадийного получения не только материала, но и изделия в виде твердого тела с заданными свойствами. Так, из работы [19] следует, что в металлическом теле произвольной формы можно развить систему наноблоков (их можно рассматривать

как наночастицы) без разрушения тела. Для этого следует деформировать тело кручением при одновременном его всестороннем сжатии. При кручении в теле появится множество структурных дефектов, которые соберутся в межблочные границы, а всестороннее сжатие воспрепятствует разрушению тела. Кручение и сжатие являются конкурирующими воздействиями: кручение способствует увеличению объема тела, а сжатие — его уменьшению. Фактически работа [19] свидетельствует о перспективности использования идеи одновременного ускорения конкурирующих процессов.

Биомедицинское направление предполагает разработку способов воздействия на клетки биологических тканей наноманипуляторами, а также методов создания наносистем непосредственно в биологических тканях с лечебной целью [20]. Ряд таких методов уже разработан. Например, показано, что если в раковую ткань ввести растворы реагентов, образующих некоторые малорастворимые вещества, то наночастицы этих веществ зародятся, вырастут и соберутся в агрегаты на клеточных структурах ткани. Наночастицы почти не повлияют на функционирование раковых клеток, но сделают их чувствительными к действию внешнего акустического поля. Если после образования наночастиц на опухоль кратковременно наложить акустическое поле, то объем опухоли будет длительно уменьшаться, хотя наложение поля до образования наночастиц не скажется на ней [21]. Причины данного эффекта не вполне ясны. Выявление химизма этого и подобных эффектов можно отнести к перспективным проблемам биомедицинского направления.

Экологическое направление связано с изучением поведения наночастиц в окружающей среде. Как выяснилось, значительная часть веществ окружающей среды перемещается в пространстве в виде наночастиц и их агрегатов. В атмосфере и гидросфере непрерывно образуются природные и техногенные аэрозоли и коллоиды. Они формируются и мигрируют в многофазных системах при циклическом изменении флуктуирующих свойств среды. Выявление роли многофазности и цикличности, а также решение задач о миграции конкретных ультрадисперсных веществ в окружающей среде — основные цели экологического направления. К этому направлению можно отнести также разработку способов очистки воздуха от аэрозолей и воды от коллоидов. Существующие способы обеспечивают коэффициент очистки 10^3 – 10^4 , а для обезвреживания аварийных выбросов на химических производствах или АЭС нужны коэффициенты очистки 10^5 – 10^6 . Глубокой очистки от наночастиц пытаются добиться с помощью фильтров, химически связывающих наночастицы, а также путем соосаждения с носителем [22]. Например, установлено, что наночастицы CsI, которые могут образоваться при авариях на АЭС, можно извлечь из воздуха с помощью хлорида аммония. Если воздух, содержащий наночастицы, смешать с хлороводородом и аммиаком, то в смеси сформируются кристаллы NH_4Cl , которые захватят наночастицы. Кристаллы быстро осядут, что приведет к очистке воздуха от наночастиц.

Данные факты указывают на то, что все направления прикладной нанохимии нацелены на решение акту-

альных долговременных задач и тенденции к прекращению развития работ в каждом из направлений не наблюдается.

Синтез наносистем

Опыты показали, что даже у близких по свойствам веществ способность переходить в ультрадисперсное состояние может резко различаться. Поэтому на практике используется множество разнообразных методов синтеза наносистем, причем число разновидностей используемых методов быстро увеличивается. Наносистемы получают по газофазному, жидкофазному и твердофазному маршрутам, а также в гетерогенных системах [17–20]. При газофазном маршруте разными способами получают пересыщенный пар, а затем обеспечивают снятие пересыщения пара с образованием конденсата из наночастиц на стенках реактора или на специальных коллекторах. При жидкофазном маршруте смешивают растворы реагентов, образующих целевое вещество, и делают так, чтобы это вещество осталось в ультрадисперсном состоянии. При твердофазном маршруте твердые тела подвергаются механической обработке до тех пор, пока они не переходят в ультрадисперсное состояние. При синтезе в гетерогенных системах создают условия при образовании наночастиц в растворе, диспергированном в инертной жидкости, в объеме мицелл, на подложках или в объеме пористых носителей.

При использовании газофазного и жидкофазного маршрутов замечается тенденция к проведению синтезов в реакторах с управляемыми градиентами свойств среды.

При управляемом градиенте ξ_i в растворе можно организовать зоны высокого и низкого пересыщения, создав в первой зоне благоприятные условия для зарождения и роста наночастиц, а во второй — для их старения без выхода из наноинтервала размеров. Однако, чтобы обеспечить нужную функцию распределения $\varphi(\vec{X}_i, t)$, требуются вполне определенные градиенты, соответствующие заданному решению уравнения (1). А такие градиенты можно обеспечить при индивидуальной конструкции реактора, соответствующей собственным кинетическим функциям $G_i(\vec{X}_i, \vec{\xi}_i)$ и $G_{ii}(\vec{X}_i, \vec{\xi}_i)$ для синтезируемого вещества. Все это вынуждает предварять синтез определением кинетических функций синтезируемого вещества и поиском целесообразной конструкции реактора на их основе. Сейчас это требование выполняется редко, в результате чего синтез оказывается плохо воспроизводимым.

В рамках твердофазного маршрута выдвинуто несколько плодотворных идей [13]. Одна из них состоит во введении в систему «абразивных» твердых тел, которые способствовали бы появлению наночастиц при механообработке. Другая идея предполагает совмещение разных механических воздействий на исходное твердое тело, например кручения и всестороннего сдавливания.

Использование гетерогенных систем дает возможность приблизиться к синтезу ультрадисперсных веществ с близкими свойствами наночастиц (монодисперсных веществ). По-видимому, такие вещества будут широко применяться. Узкую функцию распределения наночастиц по размеру удастся получить, если наночастицы

образуются в объеме капель микроэмульсий, в микромицеллах, внутри белковых молекул (например, ферритина), в объеме кристаллов с цеолитной структурой или в полостях между наночастицами коллоидных кристаллов. Этот факт приводит к идее синтеза полых макромолекул, в полостях которых могли бы разместиться наночастицы. Если такие макромолекулы «сшить» в пространственную сеть, то образовалась бы ажурная пористая матрица с одинаковыми нанометровыми полостями. Зарождение наночастиц на матрице и их рост до заполнения полостей, а затем растворение матрицы привели бы к монодисперсному ультрадисперсному веществу. В настоящее время известны способы синтеза пористых матриц с полостями разного размера и формы. Известно также, что некоторые наночастицы могут зарождаться на определенных функциональных группах макромолекулы, а после заполнения полости внутри макромолекулы прекращают укрупняться. Поэтому поиск способов синтеза монодисперсных наносистем в «калиброванных» пористых ажурных матрицах представляется перспективным. Наночастицы с одинаковыми свойствами можно получить на поверхности подложки методом молекулярной сборки [23]. Для этого нужно адсорбировать вещество на подложке и, перемещая его молекулы по поверхности подложки с помощью иглы, аналогичной игле туннельного микроскопа, составить из них наночастицу требуемого размера и формы. Реальность такой сборки доказывалась неоднократно. Однако методологию этого способа синтеза наносистем еще предстоит разработать.

Заключение

Изучение наносистем в последнее время получило ускорение в связи с разработкой методов визуализации наночастиц, доступных для широкого круга исследователей. Сейчас высоким темпом накапливаются экспериментальные данные по всем направлениям нанохимии.

Основная часть этих данных нацелена на решение конкретных технологических и медицинских задач, на создание новых методов получения материалов и способов охраны окружающей среды. Число прикладных задач, вовлеченных в рассмотрение, быстро увеличивается и становится ясным, что многие из них не могут быть решены без выявления связи поведения наночастиц со свойствами составляющих их атомов. В связи с этим усиливается интерес к квантово-химической трактовке опытных данных и молекулярно-динамическому моделированию наносистем. Однако теоретическое осмысление опытных данных существенно отстает от эксперимента. Назрела необходимость обобщения данных о наносистемах различной природы. Основой для такого обобщения является модель физико-химической эволюции наносистем. Но эволюционное уравнение, передающее сущность данной модели, пока еще не конкретизировано, хотя тенденция к его детализации и уточнению проявляется все более отчетливо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martorell J., Moya de Guerra E. Ann. Phys., 1984, v. 158, № 1, p. 1.
2. Мелихов И. В. Неорганические материалы, 2000, т. 36, № 3, с. 350.

3. Reviews in Computational Chemistry. Eds. Lipkowitz K. B., Boyd D. B. N. Y.: VCH Publishes, 1991.
4. Мелихов И. В., Ведерников А. А. Докл. РАН, 1995, т. 340, № 4, с. 505.
5. Thompson P. A., Troian S. M. Nature (London), 1997, v. 389, p. 360.
6. Hummer G., Rasiah J. C., Noworyta J. P. Ibid., 2001, v. 414, p. 188.
7. Yau S. T., Vikilov P. G. Ibid., 2000, v. 406, p. 494.
8. Pina C. M., Becker U., Risthaus P. e. a. Ibid., 1998, v. 395, p. 483.
9. Klabunde K. J. Free Atoms, Clusters and Nanoscale Particles. N. Y.: Acad. Press, 1994.
10. Бухтияров В. И., Слинъко М. Г. Успехи химии, 2001, т. 70, № 2, с. 167.
11. Мелихов И. В. Изв. РАН. Сер. хим., 1994, № 10, с. 1710.
12. Gillot B., Rousset A., Dupre G. J. Solid State Chem., 1978, v. 25, № 1, p. 263.
13. Уваров Н. Ф., Болдырев В. В. Успехи химии, 2001, т. 70, № 4, с. 307.
14. Goodman D. W. Surf. Sci, 1994, v. 299/300, p. 837.
15. Briot P., Auroux A., Jones D., Primet M. Appl. Catal., 1990, v. 59, № 1, p. 141.
16. Еришов Б. Г. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2001, т. 45, № 3, с. 20.
17. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology. Ed. H.S. Nalwa. V. 1–5. N. Y.: Acad. Press, 1994.
18. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Eds. A.S. Edelstein, R. C. Camarata. Bristol a. Philadelphia: Inst. Phys. Publ., 1996.
19. Valiev R. Z., Korznikov A. V., Mulyukov R. R. Mater. Sci., A, 1993, v. 168, p. 141.
20. Biomimetic Material Chemistry. Ed. S. Mann. N.Y.: VCH Publ., 1996.
21. Николаев А. Л., Раевский П. М. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 1998, т. 42, № 5, с. 105.
22. Мелихов И. В., Китова Е. Н., Каменская А. Н. и др. Коллоидн. ж., 1997, т. 59, № 6, с. 780.
23. William Orr G., Barbour L. J., Atwood J. L. Science, 1999, v. 285, p. 1049.