

Химия полупроводниковых наночастиц

Р.Ф.Хайрутдинов

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул.Косыгина, 4, факс (095)938 – 2156*

Рассмотрены состояние и перспективы дальнейших исследований в области химии наночастиц. Обсуждены основные факторы, определяющие необычные физико-химические свойства полупроводниковых наночастиц. Отмечено, что при малых размерах кинетика химических превращений на их поверхности и в объеме отличается от кинетики химических превращений в неограниченном пространстве. Классические уравнения химической кинетики можно применять для описания процессов на поверхности наночастиц вплоть до их размеров, на порядок превышающих размер реагирующих молекул. Большая относительная доля поверхностных атомов в наночастицах определяет зависимости температур плавления и давлений, при которых происходит перестройка кристаллической решетки полупроводника, от размеров наночастиц. Из-за сопоставимости размеров наночастиц и радиусов делокализации носителей заряда возникают нелинейные оптические эффекты и появляются зависимости редокс-свойств и оптических характеристик наночастиц от их размеров.

Библиография — 219 ссылок.

Оглавление

I. Введение	125
II. Методы синтеза наночастиц	126
III. Квантовые размерные эффекты	128
IV. Фотокаталитические процессы с участием полупроводниковых наноструктур	134
V. Заключение	136

I. Введение

Обычно предполагается, что свойства твердых полупроводников не зависят от их размеров. Однако такое предположение справедливо лишь для твердых тел, содержащих макроскопическое количество атомов. Исследования последних лет показали, что при характеристических размерах полупроводниковых частиц меньше 10 нм многие их физико-химические свойства существенно отличаются от аналогичных свойств макроскопических объектов. Это связано с тем, что в полупроводниках энергия межмолекулярных взаимодействий велика и при описании электронных свойств макроскопический кристалл можно рассматривать как одну большую молекулу. Электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов приводит к образованию слабосвязанной электрон-дырочной пары. Область делокализации такой пары для полупроводников по размеру может во много раз превосходить постоянную кристаллической решетки. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с областью делокализации электрон-дырочной пары, влияет на его электронные характеристики. Ярким проявлением такого влияния является «голубой сдвиг» экситонной полосы поглощения полупроводникового кристалла при уменьшении его размера.^{1–3} Для CdS — наиболее

изученного полупроводникового материала — «голубой сдвиг» экситонной полосы поглощения наблюдается, начиная с размера кристалла 5–6 нм. Сверхмалые кристаллы полупроводников известны в литературе под названием нанокристаллы, частицы с квантовым размерным эффектом или наночастицы. Интенсивные исследования физико-химических свойств нанокристаллов, ведущиеся на протяжении последнего десятилетия, выявили большое число и других их необычных характеристик, таких как зависимость радиационного времени жизни электронного возбуждения от размеров, температуры плавления, давления, необходимого для перестройки кристаллической структуры, характера кинетики химических процессов на поверхности наночастиц.

Необычные физико-химические свойства наночастиц обусловлены тремя основными причинами. Во-первых, как уже отмечалось, размер наночастиц сопоставим с боровским радиусом экситонов в полупроводниках. Это определяет оптические, люминесцентные и редокс-свойства наночастиц. Во-вторых, для наночастиц доля атомов, оказавшихся на поверхности, составляет значительную часть общего числа атомов наночастицы. Так, для нанокристалла CdS размером 5 нм около 15% атомов расположено на поверхности наночастицы. Поверхностные атомы вносят большой вклад в термодинамические характеристики твердых тел и для наночастиц в значительной степени определяют структурные переходы и температуру плавления. В-третьих, собственный размер наночастиц сопоставим с размерами молекул. Это определяет специфику кинетики химических процессов на их поверхности.

Большинство исследований полупроводниковых наночастиц носит междисциплинарный характер и посвящено изучению их коллоидных растворов. К настоящему времени синтезированы и исследованы наночастицы ZnO, Fe₂O₃, SiO₂, MoS₂, CdS, HgS, GaP, Cd₃P₂, BiI₃, PbI₂ и ряда других

Р.Ф.Хайрутдинов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией механизмов электронных процессов ИХФ РАН.
Телефон: (095)939 – 7485, e-mail: rafail@center.chph.ras.ru
Область научных интересов: механизмы химических процессов в конденсированной фазе, нанохимия, фотохимия молекулярных организованных систем.

Дата поступления 6 февраля 1997 г.

полупроводников. Для некоторых полупроводниковых наночастиц изучены структуры электронных зон и электрохимические характеристики, оптические свойства и фотохимические реакции, процессы разделения и рекомбинации зарядов, механические и тепловые свойства, закономерности реакций адсорбированных молекул на поверхности.

В настоящем обзоре отражены основные достижения химии полупроводниковых наночастиц. Рассмотрены методы синтеза наночастиц, квантовые размерные эффекты, характерные для полупроводниковых наночастиц, фотокаталитические процессы с участием полупроводниковых наночастиц и пленок на их основе. Особое внимание уделено перспективам использования наноструктур для осуществления практически важных процессов фотоминерализации органических соединений, представляющих опасность для окружающей среды. В заключительной главе обзора кратко рассмотрены возможные направления дальнейшего развития нанохимии.

II. Методы синтеза наночастиц

Методы синтеза наночастиц можно разделить на три основные группы.

1. Синтез полупроводниковых наночастиц в растворах соответствующих солей путем контролируемого добавления анионов (катионов) или гидролиза.^{4–19}

2. Получение наночастиц в результате фазовых превращений.^{20–22}

3. Синтез наночастиц в аэрозолях.^{23–25}

Известен также радиационно-химический метод синтеза.³ Разработаны методы синтеза сложных многокомпонентных наночастиц. Большинство полупроводниковых коллоидных систем, изученных к настоящему времени, получено методом синтеза полупроводниковых наночастиц в гомогенном растворе.

Коллоидные растворы, содержащие наночастицы SnO_2 (средний диаметр 3 нм), выпускаются в коммерческих целях фирмой «Johnson Matthey» (США). Для фотокатализа часто используется порошок Degussa P25, TiO_2 , содержащий 80% анатаза и 20% рутила.²⁶

1. Синтез полупроводниковых наночастиц в коллоидных растворах

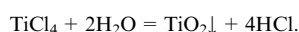
Полупроводниковые наночастицы получают методом химического синтеза в гомогенных растворах,^{4–7} в мицеллах, везикулах и слоях Лэнгмюра–Блоджетт,^{8–11,27,28} в полимерах,^{12–14} в стеклах,^{15,16} в цеолитах^{17–19} и в β -циклодекстрине.²⁹

Самый простой и наиболее часто используемый способ получения полупроводниковых наночастиц представляет собой синтез из исходных реагентов в растворе путем прерывания реакции в определенный момент времени.^{4–7} Наночастицы сульфидов металлов синтезируют по реакции водорастворимой соли металла и H_2S или Na_2S в присутствии соответствующего стабилизатора, такого как метафосфат натрия. Например, наночастицы CdS можно синтезировать путем смешения растворов $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ и Na_2S



Рост наночастиц CdS в ходе реакции прерывают, скачкообразно увеличивая pH раствора.

Коллоидные частицы оксидов металлов удается получить в результате гидролиза соответствующих солей. Например, наночастицы TiO_2 легко образуются при гидролизе тетрахлорида титана

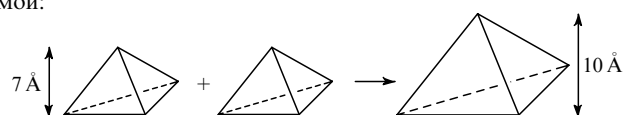


К сожалению, большинство коллоидных растворов наночастиц обладают, незначительной стабильностью к коагуляции и большой дисперсией размеров. Избежать коагуляции позволяет пассивация³⁰ поверхности наночастиц при помощи гидроксильных ионов,³¹ аминов³² или аммония.¹³ Другим способом стабилизации коллоидных растворов наночастиц является покрытие их поверхности полифосфатами³³ или тиолами.^{34–38} В результате можно получить стабильный коллоидный раствор, выделить из него наночастицы в виде порошка, и затем вновь получить коллоидный раствор в результате диспергирования порошка в растворителе.

Рассмотренные выше методы синтеза наночастиц обычно приводят к их негетерогенному распределению по размерам. Уменьшения ширины такого распределения можно добиться, контролируя процедуры синтеза, а также используя жидкостную хроматографию высокого давления и капиллярный электрофорез.^{39,40} В последнем методе разделение наночастиц достигается благодаря тому, что отношение заряд/размер для наночастиц разных размеров неодинаковое.

Мелкие монодисперсные кластеры полупроводников можно получить, синтезируя их внутри полостей цеолитов.^{17–19,41,42} Так, в работах^{17–19} были синтезированы кластеры Cd_4S_4 внутри цеолита Y.

Полупроводниковые наночастицы больших фиксированных размеров удается синтезировать, присоединяя дополнительные молекулы к исходному кластеру небольшого размера, стабилизированному в коллоидном растворе органическими лигандами.^{7,43–47} Так, в работе⁴⁵ найдено, что размер CdS -кластеров, покрытых тиофенолят-ионами, может быть увеличен при добавлении в раствор дополнительного сульфида металла. Как оказалось, подобная полимеризация неорганических соединений может быть использована для синтеза крупных кластеров полупроводников строго фиксированных размеров на основе мелких частиц. В работе⁴⁸ на базе кластеров $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_{16}]^{4-}$ пирамидальной формы, впервые синтезированных в работе³⁴, и содержащих 30 атомов кадмия и серы, удалось получить кластеры $[\text{Cd}_{20}\text{S}_{13}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{22}]^{8-}$, содержащие 55 атомов кадмия и серы. Добавление пяти дополнительных ионов сульфида приводит к слиянию двух малых кластеров в один большего размера. Процесс образования большого кластера из двух малых можно проиллюстрировать следующей схемой:



Пирамидальная структура кластеров $[\text{Cd}_{20}\text{S}_{13}(\text{C}_6\text{H}_5)_{22}]^{8-}$ подтверждена данными рентгеноструктурного анализа. При дальнейшем добавлении ионов сульфида удалось получить тетраэдрические кластеры, содержащие 82 атома кадмия и серы, $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{36}$.⁴⁶

Обычно предполагается, что наночастицы, содержащие несколько сотен атомов, имеют сферическую или эллипсоидальную форму. Однако недавние исследования показали, что наночастицы часто обладают ярко выраженными гранями и их форма аналогична форме макроскопических кристаллов.^{49,50}

Контроль формы и размеров наночастиц осуществляется методами электронной микроскопии. Для грубой оценки размеров наночастиц можно пользоваться и оптическими спектрами коллоидных растворов. Эти оценки основаны на зависимости положения полосы экситонного возбуждения наночастиц от их размеров. Однако при малых размерах такие оценки приводят к завышенным значениям⁴⁸ (подробнее этот вопрос обсуждается ниже).

2. Диспергирование макроскопических частиц в растворах

Полупроводниковые наночастицы можно получить путем ультразвуковой обработки коллоидных растворов крупных частиц полупроводников. Наночастицы слоистых полупроводников образуются также и в результате простого растворения крупных частиц полупроводников в подходящем растворителе.

Появление наночастиц при простом растворении крупных частиц слоистых полупроводников MoS_2 и WS_2 было обнаружено в работе²⁰. Слоистые полупроводники типа MoS_2 характеризуются слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между отдельными слоями $\text{S}-\text{Mo}-\text{S}$. В процессе растворения молекулы растворителя проникают между слоями полупроводника и разрушают крупные частицы. Для слоистого полупроводника MoS_2 процесс разрушения может продолжаться вплоть до образования двухслойной частицы. Дальнейшее расслаивание полупроводника не происходит вследствие того, что образование однослойных частиц сопровождается значительным ростом свободной энергии системы.^{20, 21, 30}

Ультразвуковая обработка дисперсной системы с крупными частицами полупроводников также может приводить к образованию наночастиц. Таким способом получены наночастицы MoS_2 , WS_2 (см.^{20, 21}), PbI_2 (см.⁵¹) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.^{52, 53}

Для слоистых полупроводников типа PbI_2 наблюдается дискообразная форма нанокристаллов с дискретными «магическими» размерами диска.⁵¹ Предполагается, что для этих полупроводников устойчивая наночастица минимального размера представляет собой наименьший кристаллит, сохраняющий гексагональную симметрию макроскопического кристалла. Такой кристаллит состоит из двух слоев иода по семь атомов и двух слоев свинца. Большие по размеру устойчивые наночастицы получают из этой «затравки» путем добавления (слой за слоем) по периметру дополнительных оболочек иодида. Аналогичная структура предполагается и для наночастиц MoS_2 .^{30, 54}

3. Газофазный синтез наночастиц

Синтез наночастиц TiO_2 и Si в газовой фазе был осуществлен авторами работ^{55, 56}. Так, наночастицы Si с выходом 67% образуются при горении SiH_4 в условиях недостатка кислорода за счет термического разложения SiH_4 .

Интересный метод синтеза наночастиц различных материалов в газовой фазе предложен в работах^{23–25}. В этих работах наночастицы получали путем импульсного лазерного испарения металлов в камере, содержащей необходимое количество газа-реагента, и контролируемой конденсации наночастиц на подложке. Схема установки синтеза представлена на рис. 1. В ходе диффузии атомов металла от мишени

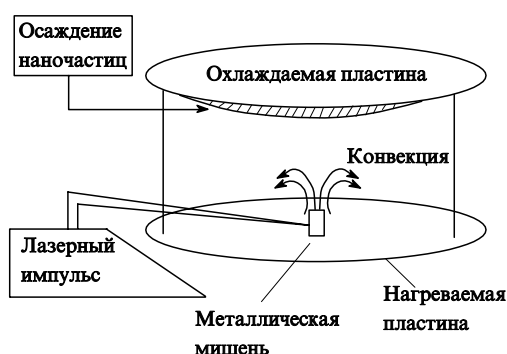


Рис. 1. Схема установки синтеза наночастиц методом лазерного испарения металлов.

до подложки происходит взаимодействие металла с газом и образование требуемого соединения (например, оксида — в случае O_2 , нитрида — в случае N_2 или NH_3 , карбида — в случае CH_4 и т.д.).

Метод импульсного лазерного испарения металлов в камере является модификацией известного метода синтеза соединений металлов в диффузионной камере и дает возможность получать наночастицы смешанного молекулярного состава, такие, например, как смешанные оксиды/нитриды и карбиды/нитриды или смеси оксидов различных металлов. Наряду с газом-реагентом камера наполняется инертным газом (He или Ar) при давлении 10^{-2} –1 Торр, способствующим созданию условий стационарной конвекции между подогреваемой нижней пластиной и охлаждаемой верхней пластиной. В эксперименте в результате одиночного импульса Nd:YAG -лазера (532 нм, 15 – 30 МДж·(импульс) $^{-1}$, 10^{-8} с) испаряется более 10^{14} атомов металла. Образование нового соединения происходит за счет взаимодействия «горячих» атомов металла с молекулами газа, сопровождающегося потерей энергии образовавшихся молекул при столкновении с атомами инертного газа. Непрореагировавшие атомы металла и образовавшиеся молекулы нового соединения попадают вследствие конвекции в зону кристаллизации на охлаждаемой верхней пластине. Изменяя состав инертного газа и газа-реагента в камере и варьируя температурный градиент и мощность лазерного импульса, можно контролировать элементный состав и размеры получаемых наночастиц.

4. Синтез наночастиц смешанного состава

Высокая эффективность рекомбинации генерированных светом электронов и дырок является препятствием для практического применения полупроводниковых наночастиц в фотокатализе. Значительный интерес в этом плане представляют полупроводниковые нанокристаллические гетероструктуры, состоящие из полупроводников с различным строением электронных уровней. Это позволяет достичь больших величин квантового выхода разделения зарядов. К числу таких гетероструктур относятся наночастицы, схематически изображенные на рис. 2. Структуры, аналогичные изображенной на рис. 2,а, известны для CdS/TiO_2 (см.^{57–60}), CdS/ZnO (см.^{57, 61}), CdS/AgI и CdS/HgS (см.^{62, 63}), $\text{Cd}_3\text{P}_2/\text{TiO}_2$ и $\text{Cd}_3\text{P}_2/\text{ZnO}$,⁶⁴ $\text{AgI/Ag}_2\text{S}$.⁶⁵ Для CdS/TiO_2 при фотовозбуждении в полосу поглощения CdS происходит переход электрона от CdS к TiO_2 , в то время как дырка остается в CdS . Подобные структуры интересны также и как наноразмерные выпрямляющие устройства для молекулярной электроники.⁶⁶

Образование гетероструктур типа «ядро–оболочка» (см. рис. 2,б) было продемонстрировано в работе⁶⁷ на примере наночастиц CdSe/ZnS и ZnS/CdSe . Такие наночастицы получают в результате контролируемого осаждения молекул полупроводника одного типа (оболочка) на предварительно синтезированные наночастицы другого типа (ядро). Синтез оболочки осуществляют в коллоидном растворе методами, аналогичными рассмотренным выше методам синтеза однокомпонентных наночастиц. Кристаллические оболочки на нанокристаллическом ядре растут несмотря на то, что постоянные решетки в CdSe и в ZnS различаются на 13%.

Синтезированы также следующие наночастицы типа «ядро–оболочка»: HgS/CdS ,⁶³ ZnS/ZnO и ZnO/ZnSe ,^{68, 69} $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ и $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$,⁷⁰ TiO_2/ZnO .⁷¹ Подобные гетеронаночастицы могут быть, в свою очередь, покрыты слоем еще одного полупроводника. Ниже мы рассмотрим использование нанокристаллических гетероструктур в фотокатализе.

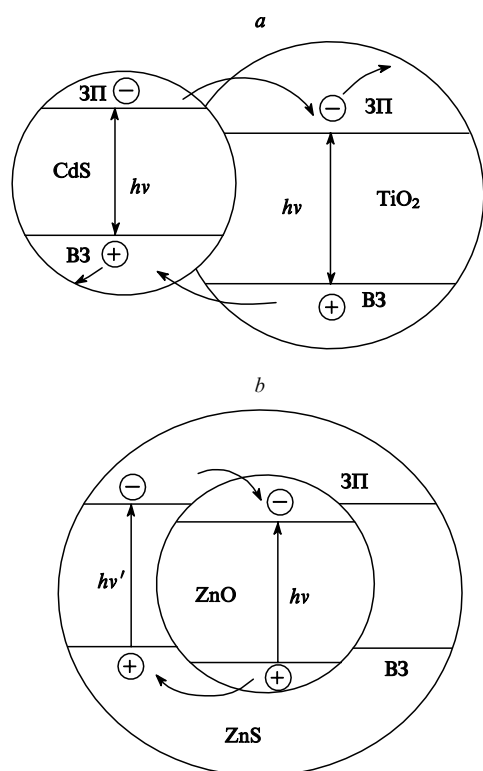


Рис. 2. Схематическое изображение гетеронаночастиц различного строения.

a и *b* — см. текст; ЗП — зона проводимости; ВЗ — валентная зона.

5. Получение наноструктурированных пленок полупроводников

Значительный прикладной интерес представляют тонкие пленки полупроводниковых наночастиц. Синтез таких пленок осуществляют методами осаждения предварительно синтезированных наночастиц из коллоидных растворов на подложки, прямого осаждения молекул полупроводника на подложку и окислительного гидролиза соответствующих солей металлов на аноде. Толщина пленок составляет обычно 0.1–1 мкм. Известны пленки полупроводниковых наночастиц, например, SnO_2 (см.⁷²), ZnO ,^{61,73} TiO_2 (см.⁷⁴), WO_3 (см.^{75,76}) и Fe_2O_3 .⁷⁷ Методом осаждения наночастиц

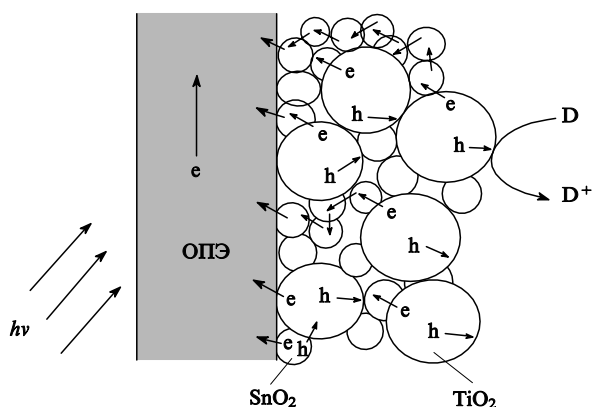


Рис. 3. Схема процесса фотостимулированного разделения зарядов в наноструктурированной пленке, состоящей из наночастиц TiO_2 и SnO_2 , адсорбированной на оптически прозрачном электроде (ОПЭ).

получены пленки SnO_2 , ZnO , TiO_2 и WO_3 . Прямое осаждение молекул полупроводника на подложку используют для получения пленок наночастиц полупроводников на основе элементов II–VI групп Периодической системы.

Окислительный гидролиз TiCl_3 при pH 2.3 и потенциале платинового анода, равном 0 В отн. нас. к.э., приводит к образованию на поверхности анода наночастиц со средним диаметром 1–2 нм.⁷⁸

Методом соосаждения могут быть приготовлены наноструктурированные пленки, содержащие наночастицы различных полупроводников. Схематический вид такой пленки, нанесенной на оптически прозрачный электрод, представлен на рис. 3. Другой метод получения таких пленок состоит в смачивании пластины с нанесенной на ее поверхность пленкой наночастиц одного типа раствором, содержащим ионы металла, а затем раствором, содержащим ионы сульфида. Авторами работ^{61,79} таким образом синтезированы пленки, содержащие наночастицы ZnO и CdS .

III. Квантовые размерные эффекты

1. Кинетические особенности химических процессов на поверхности наночастиц

Поверхностные реакции играют ключевую роль в поведении наночастиц в коллоидных растворах, определяют возможность применения полупроводниковых наночастиц в фотокатализе. Для адсорбированных на поверхности наночастиц реагентов химическая реакция не может рассматриваться как процесс, протекающий в бесконечном объеме с постоянной средней плотностью молекул. Это связано с тем, что размер поверхности наночастиц достаточно мал и сопоставим с размерами частиц реагентов. В такой системе кинетика бимолекулярной химической реакции отличается от классической кинетики.

Математический подход классической детерминистской химической кинетики не учитывает флуктуаций концентрации реагирующих молекул. Однако наночастицам, содержащим небольшое число взаимодействующих молекул, свойственны относительно большие колебания чисел реагентов. Это приводит к несовпадению изменений концентрации реагентов со временем на поверхности различных наночастиц; общий кинетический закон для макроскопического образца может быть получен в результате усреднения кинетики по всем наночастицам. Математическое описание процессов в таких системах основано на использовании стохастического подхода, который учитывает статистические флуктуации в числе реагирующих молекул.⁸⁰

Общие закономерности кинетики диффузионно-контролируемых реакций малого числа реагирующих молекул исследовались в работах^{81,82}. Анализ кинетики бимолекулярной реакции проведен в предположении, что реакция может быть охарактеризована константой скорости k , одинаковой для всех пар реагентов. Результаты этих работ могут быть использованы для анализа кинетики реакций на поверхности наночастиц.

Для реакции



кинетика гибели реагентов описывается уравнением⁸³

$$\frac{\bar{N}(t)}{\bar{N}(0)} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp \left[-\frac{1}{2} n(n-1)kt \right], \quad (3)$$

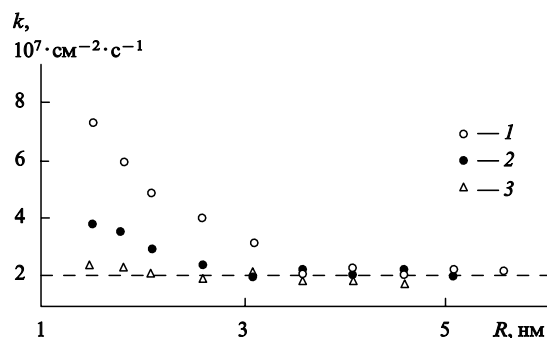


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции триплет-триплетной аннигиляции от радиуса круга при различных эффективных радиусах.

$R_{\text{ef}}, \text{\AA}$: 1 — 4.3; 2 — 2.9; 3 — 2.3.

где $\bar{N}(t)$ и $\bar{N}(0)$ — средние по образцу, содержащему макроскопическое число наночастиц, текущая и начальная концентрации реагентов на поверхности наночастиц,

$$B_n = \frac{(2n-1)}{2^n} \frac{\exp[-\bar{N}(0)]}{\bar{N}(0)} \sum_{j=n}^{\infty} \frac{\bar{N}(0)^j}{(j-n)!} \frac{\Gamma[(j-n+1)/2]}{\Gamma[(j+n+1)/2]},$$

$$j = n, n+2, n+4, \dots$$

$\Gamma(x)$ — гамма-функция.

Предположение о равенстве константы скорости k для всех пар реагентов, а следовательно, и уравнение (3) могут оказаться несправедливыми для наночастиц малых размеров. Действительно, анализ показал,⁸⁴ что уравнение (3) справедливо лишь для наночастиц, размер которых как минимум на порядок превосходит размер реагентов. В качестве примера на рис. 4 представлены результаты анализа при помощи уравнения (3) кинетических кривых реакции на поверхности, ограниченной кругом радиуса R , рассчитанных методом Монте-Карло при различных размерах частиц реагентов и круга. В качестве модельной реакции рассмотрена триплет-триплетная аннигиляция молекул, рекомбинирующих при достижении расстояния R_{ef} друг от друга. Видно, что при $R < 10R_{\text{ef}}$ величина k начинает зависеть от радиуса круга и, следовательно, при малых R уравнение (3) перестает быть справедливым.

Для описания кинетики процессов на поверхности наночастиц можно использовать также метод Монте-Карло. Число молекул реагентов на поверхности каждой наночастицы невелико, и расчеты кинетики реакций методом Монте-Карло не требуют больших усилий. Параметры процесса, используемые в расчетах, подбираются так, чтобы достичь наилучшего согласия расчетных и экспериментальных кинетических зависимостей.^{84, 85}

К настоящему времени изучено лишь несколько процессов на поверхности наночастиц. В работе⁸⁶ исследована триплет-триплетная аннигиляция молекул тетрафенилпорфирина цинка (ZnTPP), адсорбированных на поверхности дискообразных наночастиц MoS_2 размером не больше 2 нм. Аннигиляция триплетных молекул осуществляется по обменному механизму, и ее эффективность (w) определяется расстоянием между реагентами (r)^{87, 88}

$$w(r) = v \exp\left(\frac{-2r}{a}\right), \quad (4)$$

где v и a — параметры процесса.

Типичные кривые гибели триплетно-возбужденных молекул на поверхности наночастиц MoS_2 представлены на рис. 5. На этом же рисунке приведены результаты анализа кривых гибели методом Монте-Карло. Такой анализ оказался

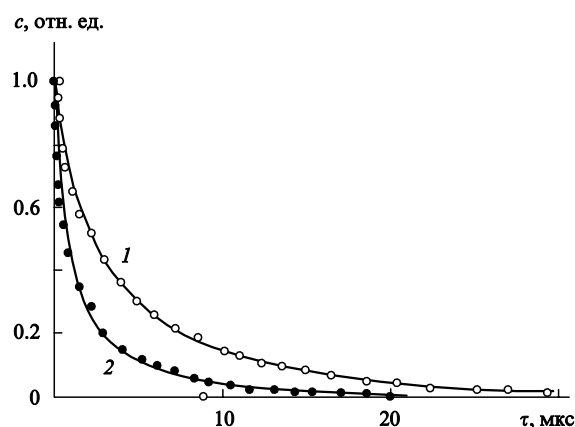
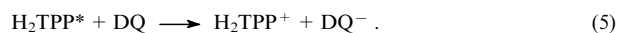


Рис. 5. Кривые гибели триплетно-возбужденных молекул ZnTPP на поверхности наночастиц MoS_2 .

Среднее число триплетно-возбужденных молекул ZnTPP на поверхности наночастиц MoS_2 равно 6.4 (1) и 22 (2); линии — экспериментальные данные, точки — результаты расчетов методом Монте-Карло.

весьма «чувствителен» к параметрам взаимодействия триплетных молекул и их диффузии по поверхности наночастиц MoS_2 . Найденны величины $v = 10^6 \text{ c}^{-1}$ и $a = 3 \text{ \AA}$, а также коэффициент диффузии молекул порфирина цинка по поверхности ($D = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$).

Тушение синглетно-возбужденных молекул ZnTPP и его аналога без металла (H_2TPP) различными хинонами (Q) на поверхности наночастиц MoS_2 изучено в работе⁸⁴. Анализ кинетики процессов был проведен как с использованием метода Монте-Карло, так и с помощью кинетических уравнений для реакций на поверхности дискообразных наночастиц, полученных в работе⁸⁵. На рис. 6 в качестве примера приведены кривые гибели синглетно-возбужденных молекул H_2TPP по реакции с дурухином (DQ)



Теоретические кинетические кривые (точки), рассчитанные методом Монте-Карло, хорошо согласуются с экспериментальными кинетическими кривыми.

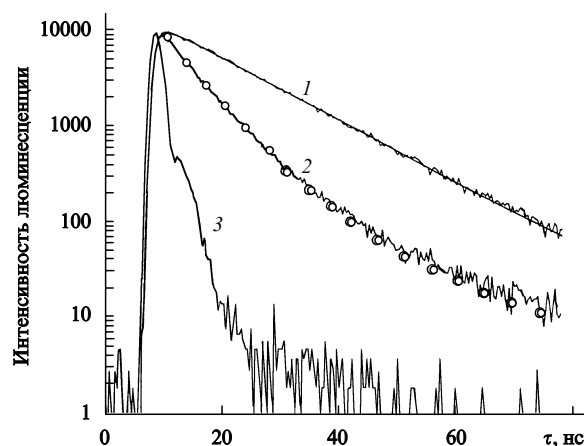


Рис. 6. Кинетика затухания люминесценции синглетно-возбужденных молекул H_2TPP на поверхности наночастиц MoS_2 .

1 — тушитель отсутствует, 2 — на каждой наночастице находятся в среднем по пять молекул дурухиона, 3 — форма возбуждающего импульса света. Точки на кривой 2 — результаты расчетов методом Монте-Карло.⁸⁴

Детальный кинетический анализ бимолекулярных процессов переноса электрона и энергии на поверхности наночастиц различной формы проведен в работах^{84,89}. Аналитически решить кинетическую задачу удастся лишь для реакций на поверхности плоских наночастиц дискообразной формы. Для наночастиц другой формы (куб, шар, тетраэдр, рис. 7) показана допустимость использования соответствующих уравнений, полученных для диска.

Кинетические уравнения для процессов переноса электрона и энергии на поверхности наночастиц имеют сложный вид. Например, кинетика переноса электрона от донора на акцепторы на поверхности дискообразных наночастиц описывается уравнением⁸⁵

$$\frac{N(t)}{N(0)} = \frac{2}{R^2} \int_0^R r_0 \exp \left\{ -\bar{n} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{1}{\pi(R^2 - d^2)} f(r_0, t) \right\} \right] \right\} dr_0, \quad (6)$$

где $\bar{n}$ — среднее число молекул акцептора на каждой поверхности дискообразной наночастицы, d — сумма радиусов донора и акцептора,

$$f(r_0, t) = \int_d^{R+r_0} \left\{ 1 - \exp[-w(r)t] \right\} 2r \varphi_{\max} dr, \quad (6a)$$

$w(r)$ — функция, описывающая зависимость вероятности переноса электрона от донора на акцептор от расстояния между ними, остальные величины показаны на рис. 7.

Использование для описания процессов, происходящих на поверхности наночастиц, кинетических уравнений типа уравнения (6) сопряжено с проведением трудоемких расчетов. Важным представляется в этой связи вопрос о применимости для наночастиц более простых кинетических уравнений, полученных для процессов на неограниченной поверхности.⁸⁹

Для ответа на этот вопрос при рассмотрении конкретных уравнений, используемых для описания процессов с участием наночастиц, анализ был проведен по следующей схеме. Вначале методом Монте-Карло рассчитывались кривые гибели реагентов на поверхности наночастиц. Затем эти кривые рассматривались как «экспериментальные» кинетические кривые и из них находились характеристики процесса при помощи соответствующих кинетических уравнений.

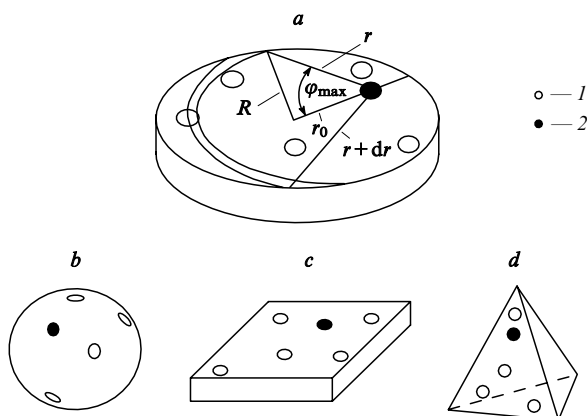


Рис. 7. Наночастицы дискообразной (а), сферической (b), квадратной (с) и пирамидальной (d) форм. Частицы акцептора (1) и донора (2).

Совпадение расчетных характеристик с соответствующими параметрами, использованными при определении кинетических кривых методом Монте-Карло, служило критерием применимости кинетических уравнений для описания процессов на поверхности наночастиц.

Согласно данным работ^{84,89}, использование классических уравнений химической кинетики для определения параметров процессов на поверхности наночастиц допустимо вплоть до их характеристических линейных размеров, в 2–7 раз превышающих размеры реагирующих молекул или эффективные радиусы их взаимодействия. Использование классических уравнений химической кинетики при меньших размерах наночастиц приводит к существенным ошибкам в расчетах характеристик процессов. Для малых наночастиц расчет параметров химических реакций может быть проведен с использованием соответствующих уравнений для наночастиц или с применением метода Монте-Карло.

Аналогом уравнения (6) для неограниченной поверхности при функции $w(r)$, описываемой уравнением (4), является

$$\frac{N(t)}{N(0)} = \exp \left[-c \left(\frac{\pi a^2}{4} \ln^2 vt - \pi d^2 \right) \right], \quad (7)$$

где c — поверхностная концентрация акцептора. В работе⁸⁹ рассмотрена возможность использования уравнения (7) для анализа кинетических кривых на поверхности дискообразных наночастиц различного размера. Показано,⁸⁹ что для расчета параметров взаимодействия реагентов a и v допустимо использовать уравнение (7) вплоть до размеров диска, превышающих сумму радиусов донора и акцептора в ~ 7 раз.

2. Влияние размеров наночастиц на их оптические и люминесцентные характеристики

а. Зависимость оптических и люминесцентных характеристик наночастиц от их размеров

Представляется очевидным изменение энергии возбуждения полупроводниковых кристаллов в области их малых размеров. Действительно, энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно намного превосходит энергию межзонного перехода в соответствующем макроскопическом полупроводнике. Следовательно, при переходе от кристалла к молекуле должна существовать область размеров, в которой происходит плавное изменение энергии электронного возбуждения кристалла от малого значения к большой величине, характеризующей отдельную молекулу. Для полупроводниковых кристаллов такой переход осуществляется в нанометровом диапазоне. К настоящему времени влияние размеров наночастиц на их оптические спектры обнаружено для многих типов полупроводников.^{3,38,90–108} На рис. 8, а в качестве примера приведены оптические спектры наночастиц CdSe различных размеров.¹⁰⁸ Видно, что полоса поглощения наночастиц действительно смещается в коротковолновую область при уменьшении их размеров.

Количественно зависимость минимальной энергии электронного возбуждения наночастицы от размера можно приближенно рассчитать, если учесть связь между неопределенностью положения (Δx) и неопределенностью импульса (Δp) экситона в макроскопическом кристалле и в наночастице

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (8)$$

Положение делокализованного экситона в периодическом потенциале макроскопического кристалла не фиксировано,

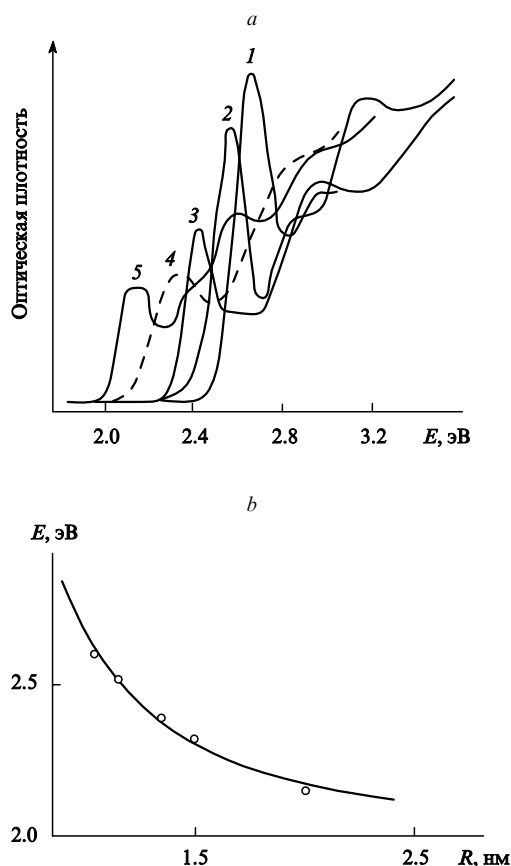


Рис. 8. Спектры поглощения наночастиц CdSe различных размеров (a) и зависимость энергии максимума полосы поглощения наночастиц CdSe от их радиуса (b).

a: R, нм: 1 — 2.1, 2 — 2.3, 3 — 2.7, 4 — 3, 5 — 4; b — линия соответствует зависимости $1/R^2$.

a энергия (E) и импульс ($p = \hbar k$) строго определены и при малых k

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad (9)$$

где μ — эффективная масса экситона.¹⁰⁹ Для наночастицы неопределенность положения экситона зависит от ее характеристического размера

$$\Delta x = d.$$

Если предположить, что соотношение между энергией и импульсом не зависит от размера частиц, то энергия экситона будет меняться обратно пропорционально квадрату характеристического размера наночастицы.

Более строгий анализ влияния размеров сферических наночастиц на энергию экситонного возбуждения E_n дает следующую зависимость:

$$E_n = E_m + E_l, \quad (10)$$

где E_m — энергия межзонного перехода в макроскопическом полупроводнике, E_l — энергия локализации экситона на наночастице

$$E_l = \frac{\hbar^2 n^2}{8R^2\mu} - \frac{1.78e^2}{\epsilon R} - 0.248E_R^*, \quad (11)$$

n — целое число, R — радиус наночастицы, $\mu = (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1}$ (m_e и m_h — эффективная масса электрона и дырки соответственно), ϵ — диэлектрическая проницаемость

полупроводника, E_R^* — эффективная энергия Ридберга.^{1, 2, 110} Первый член в правой части этого уравнения является доминирующим (его природа была рассмотрена выше), второй член учитывает кулоновское взаимодействие электрона и дырки внутри наночастицы, третий — отвечает за пространственную корреляцию. Величины $n > 1$ в уравнении (11) соответствуют переходу экситона в высшие возбужденные состояния (см. рис. 8, a).

В случае анизотропных полупроводников эффективные массы электрона и дырки зависят от направления движения: с учетом анизотропии уравнение (11) имеет более сложный вид⁵¹

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{n_x^2}{\mu_x L_x^2} + \frac{n_y^2}{\mu_y L_y^2} + \frac{n_z^2}{\mu_z L_z^2} \right) - \frac{1.78e^2}{\epsilon R} - 0.243E_R^*, \quad (12)$$

где n_x, n_y, n_z — целые числа, μ_x, μ_y, μ_z — эффективные массы экситона вдоль соответствующих направлений, L_x, L_y, L_z — геометрические размеры наночастицы.

Зависимость энергии максимума полосы поглощения наночастиц CdSe от их радиуса, рассчитанная по данным, приведенным на рис. 8, a, представлена на рис. 8, b. Видно, что энергия экситонного возбуждения наночастиц хорошо описывается зависимостью $1/R^2$.

При малых размерах наночастиц приближение эффективных масс (а следовательно, и уравнение (11)) становится неприменимым. Наблюдаемые величины энергий экситонного возбуждения наночастиц оказываются ниже предсказываемых на основе уравнения (11). Более точное выражение для энергии экситонного возбуждения может быть найдено методами квантовой химии.^{111, 112} Однако расчеты этими методами также не применимы в области очень малых размеров наночастиц. Нижние «границы справедливости» расчетов энергии возбуждения различны для разных полупроводников. Для приближения эффективных масс эта граница определяется величиной боровского радиуса экситона. На рис. 9 в качестве примера представлены зависимость энергии первой экситонной полосы CdS от размера наночастицы и результаты соответствующих расчетов в приближении эффективных масс,⁴⁸ а также методами квантовой химии.¹¹³

Уравнение (11) часто используется для оценки размеров наночастиц. В таких оценках обычно пренебрегают двумя последними слагаемыми в правой части. Для первого экситонного перехода имеем

$$R = \frac{\hbar}{\sqrt{8\mu E_1}}. \quad (13)$$

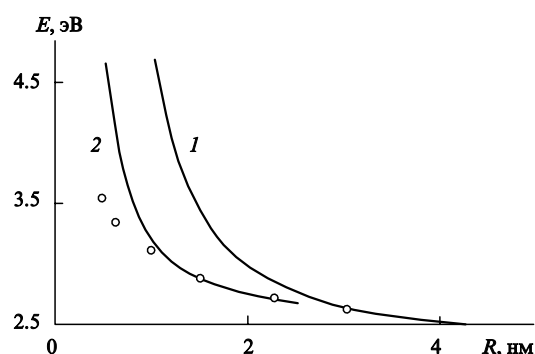


Рис. 9. Зависимость энергии первой экситонной полосы CdS от размера наночастиц и результаты соответствующих расчетов в приближении эффективных масс (1)⁴⁸ и методами квантовой химии (2).¹¹³

Как отмечалось выше, приближение эффективных масс, а следовательно, и уравнение (13) неприменимы в области малых размеров наночастиц. Использование уравнения (13) приводит к завышению размеров наночастиц тем больше, чем меньше их истинные размеры.

Другим проявлением размерного эффекта в оптических характеристиках наночастиц является коротковолновый сдвиг оптического спектра наночастиц при «посадке» на них избыточного электрона.^{114–121} Сдвиг может быть объяснен тремя различными причинами: во-первых, ростом энергии экситона вследствие влияния на нее электрического поля избыточного электрона;^{119, 121} во-вторых, эффектом заполнения избыточным электроном низшего вакантного состояния, для возбуждения электрона в более высокое вакантное состояние требуется большая энергия;^{122, 123} в-третьих, уменьшением силы осциллятора экситонного перехода из-за влияния захваченных электронов и дырок.^{13, 124}

Рекомбинация генерированных светом зарядов приводит к люминесценции наночастиц. При люминесценции наночастиц также наблюдается коротковолновый сдвиг при уменьшении их размеров. Детально изучена люминесценция ZnO ,^{61, 68, 117} ZnS ,^{125–127} CdS ^{128–136} и CdSe .^{137, 138}

Спектры люминесценции коллоидных растворов CdS представлены на рис. 10. Видно, что уменьшение размеров наночастиц приводит к сдвигу спектров люминесценции в коротковолновую область. Кинетика затухания люминесценции наночастиц имеет неэкспоненциальный характер, причем характеристическое время затухания для наночастиц одного размера зависит от длины волны люминесценции. Короткоживущая люминесценция соответствует более высокой энергии испускаемого кванта света. Зависимость времени жизни возбужденного состояния от длины волны объясняется вкладом кулоновского взаимодействия электрона и дырки в энергию испускаемого кванта света¹³⁹

$$h\nu = E - (D_+ - D_-) + \frac{e^2}{\varepsilon R_h}, \quad (14)$$

где E — минимальная энергия возбуждения наночастиц, D_+ и D_- — глубины ловушек электронов и дырок соответственно, R_h — расстояние между электроном и дыркой. При туннельном механизме рекомбинации электронов и дырок пары с малыми R_h излучают свет быстрее и при более высокой энергии, чем пары с большими R_h .

б. Зависимость интенсивности электронных переходов и радиационных времен жизни от размеров наночастиц

Еще одним проявлением квантового размерного эффекта является рост нормированной на объем силы осциллятора экситонного поглощения с уменьшением размера наночастиц.

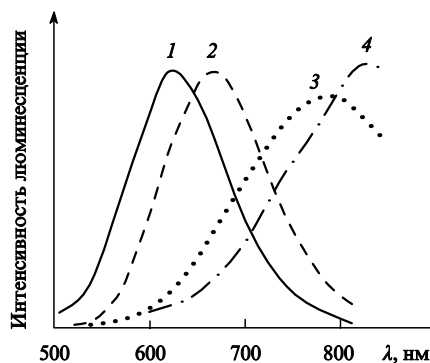


Рис. 10. Спектры люминесценции коллоидных растворов наночастиц CdS в ацетонитриле.¹³¹ Средний размер наночастиц, нм: 1 — 2.5; 2 — 3; 3 — 3.7; 4 — > 4.2.

тиц.^{110, 140–143} Это связано с ростом интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки при уменьшении размера наночастиц.

Для полупроводниковых сферических частиц большого радиуса ($R \gg a_B$, где a_B — боровский радиус) интеграл перекрытия волновых функций не зависит от размера частиц и сила осциллятора экситонного поглощения (f) определяется макроскопическим дипольным моментом перехода. Количество энергетических уровней в экситонной зоне в предположении о когерентном движении экситона по частице составляет $(R/a_B)^3$ (см.¹¹⁰). В пределе низких температур интегрированная сила осциллятора всех $(R/a_B)^3$ уровней концентрируется на нижнем экситонном переходе. Сила осциллятора частицы растет линейно с увеличением объема

$$f \propto \left(\frac{R}{a_B}\right)^3,$$

а нормированная на объем сила осциллятора (f/V) остается неизменной.

Для наночастиц ($R \leq a_B$) интеграл перекрытия волновых функций электрона и дырки растет с уменьшением размера наночастиц. В результате сила осциллятора наночастиц слабо зависит от их размера, а нормированная на объем сила осциллятора растет с уменьшением размера наночастиц

$$\frac{f}{V} \propto \left(\frac{a_B}{R}\right)^3.$$

Сила осциллятора, как известно, определяет радиационное время жизни возбужденного состояния при низких температурах, а нормированная на объем сила осциллятора — коэффициент поглощения света. Из проведенного выше анализа следует, что радиационное время жизни экситона снижается, а коэффициент поглощения линейно растет с ростом объема наночастиц. Для типичных полупроводниковых кристаллов ширина экситонной зоны составляет величину порядка 0.15–0.3 эВ. Возможность концентрирования интегрированной силы осциллятора при уменьшении размера наночастиц на переходах с ширинами порядка 10^{-3} – 10^{-4} эВ приводит к гигантскому росту экситонного поглощения нанокристаллов. Эти эффекты обнаружены экспериментально.^{2, 13, 108, 143} Однако полного количественного согласия экспериментальных данных и теоретических представлений о поглощении света наночастицами достичь не удается ввиду трудностей получения наночастиц фиксированных размеров, влияния поверхностных дефектов на процессы поглощения и испускания света наночастицами.

3. Редокс-свойства полупроводниковых наночастиц

Изменение размеров наночастиц, приводящее к изменению энергии образования электрон-дырочных центров, очевидно, влияет на редокс-свойства облученных светом полупроводниковых нанокристаллов. Уменьшая размер наночастиц полупроводников, видимо, можно сдвинуть зону проводимости в сторону более отрицательных потенциалов, а валентную зону — в сторону более положительных потенциалов. В качестве примера на рис. 11 приведена энергетическая диаграмма нанокристаллов CdTe .¹⁴⁴ Видно, что уменьшение размеров наночастиц больше влияет на положение уровня энергии электронного, чем дырочного центра.

В соответствии с современными теоретическими представлениями о переносе электрона,^{87, 145, 146} значительное изменение положения уровня энергии электронного центра может привести к существенному изменению скорости редокс-процессов с участием наночастиц. На рис. 12 приведена зависимость константы скорости тушения молекулами кислорода люминесценции облученных светом наночастиц

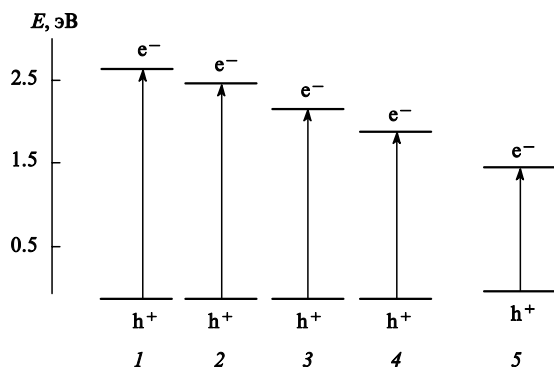


Рис. 11. Энергетическая диаграмма наночастиц CdTe. Средний размер наночастиц, нм: 1 — 1; 2 — 1.25; 3 — 1.75; 4 — 2; 5 — ∞, соответствует макроскопическому кристаллу.

MoS₂ от их размеров.^{30, 54} Процессы, протекающие в наночастицах MoS₂ при облучении светом, происходят в соответствии со следующей схемой:

фотогенерация носителей зарядов



стабилизация носителей зарядов в мелких ловушках (ST)



рекомбинационная люминесценция



тушение люминесценции



Люминесценция наночастиц MoS₂ вызвана рекомбинацией электронов, захваченных в мелких ловушках (e_t^-) и дырок h_t^+ . В присутствии кислорода наблюдается тушение люминесценции, обусловленное переносом электрона из ловушки на O₂. Уменьшение размеров наночастиц MoS₂ ведет к росту энергии e_t^- , а следовательно, увеличению теплового эффекта процесса. При этом, в соответствии с современными представлениями о переносе электрона в конденсированной фазе^{87, 145–147} скорость реакции переноса

электрона из ловушки на молекулу кислорода также должна возрасти.

Отметим, что потенциал «дна» зоны проводимости макроскопического полупроводника MoS₂ равен 0.2 В отн. нас. к. э., а потенциал восстановления молекулы кислорода составляет 0.82 В отн. нас. к. э.¹⁴⁸ Сравнение этих значений показывает, что фотовосстановление кислорода макроскопическим кристаллом MoS₂ термодинамически невозможно.

Зависимость, аналогичная представленной на рис. 12, получена для процесса тушения люминесценции наночастиц MoS₂ метилвиологеном и нитробензолом.^{30, 54}

Зависимость эффективности тушения синглетно-возбужденных молекул тетрафенилпорфирина цинка наночастицами CdS от размера последних была обнаружена в исследовании¹⁴⁹. Анализ экспериментальных данных,¹⁴⁹ проведенный в работе⁸⁴, показал, что константа скорости тушения k_q изменяется от 0 до 10^{12} моль·л⁻¹·с⁻¹ при изменении энергии локализации экситона в CdS от 0.7 до 0.5 эВ. По результатам, приведенным на рис. 9, нетрудно оценить, что этому диапазону изменения энергии локализации экситона соответствует изменение размеров наночастиц от ~0.8 до ~1.2 нм. Большие значения константы скорости тушения (~ 10^{12} моль·л⁻¹·с⁻¹) свидетельствуют о том, что в работе¹⁴⁹ наблюдалось тушение молекул порфирина, адсорбированных на поверхности наночастиц CdS.

4. Зависимость термодинамических параметров нанокристаллов от их размеров

Как отмечалось выше, в наночастицах значительное число атомов оказывается на поверхности и их доля растет с уменьшением размера наночастиц. Соответственно велик и вклад поверхностных атомов в энергию нанокристалла. В этой связи понятной становится зависимость температуры плавления наночастиц от их размера, представленная на рис. 13 для CdS.¹⁵⁰ Действительно, поверхностная энергия жидкости всегда ниже поверхностной энергии соответствующего кристалла. Уменьшение размеров наночастиц ведет к увеличению доли поверхностной энергии и, следовательно, к снижению температуры плавления нанокристаллов. Как видно из рис. 13, такое снижение может быть весьма значительным.

Геометрия кристаллической решетки макроскопического кристалла может быть изменена в результате наложения гидростатического давления на кристалл. При этом упаковка кристалла меняется в сторону более плотной. Аналогичное превращение может быть осуществлено и с нанокристаллами. Так, наложение гидростатического давления на нанокристалл CdSe со структурой вюртцита (тетраэдрическая

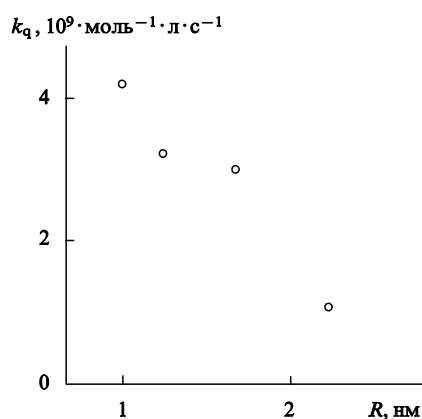


Рис. 12. Зависимость константы скорости тушения молекулами кислорода люминесценции облученных светом наночастиц MoS₂ от их размеров.

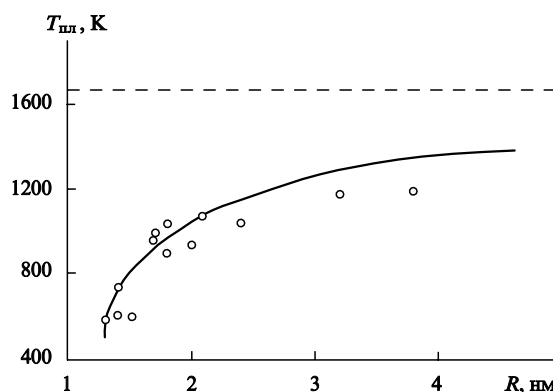


Рис. 13. Зависимость температуры плавления наночастиц CdS от их размеров.¹⁵⁰

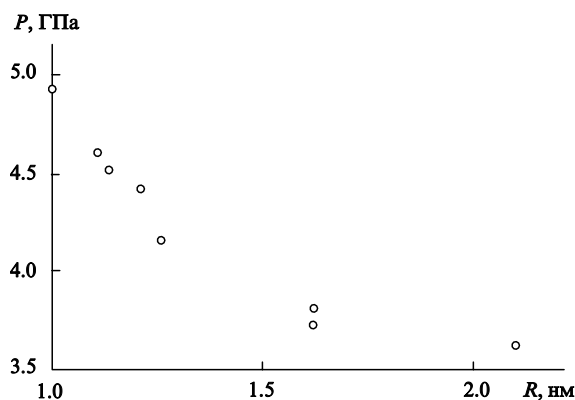


Рис. 14. Зависимость гидростатического давления, необходимого для изменения геометрии кристаллической решетки, от размеров наночастиц CdSe.

координация), приводит к изменению структуры нанокристалла до гранецентрированной кубической. В результате образуется менее упорядоченная поверхность с высокой энергией. Поэтому для нанокристаллов, у которых доля поверхностных центров велика, следует ожидать увеличения давления, необходимого для изменения геометрии кристаллической решетки (P), при уменьшении размеров. Именно такая зависимость P от размеров наночастиц была обнаружена для CdSe,¹⁵¹ CdS,¹⁵² InP и Si.¹⁵³ Однако для коллоидных растворов наночастиц можно было бы ожидать существенной зависимости как величины, так и знака эффекта от природы молекул растворителя, координированных на поверхности наночастиц и влияющих таким образом на энергетику поверхности в обеих структурных разновидностях нанокристаллов. В качестве примера на рис. 14 представлена зависимость P от размеров наночастиц CdSe.¹⁵¹

IV. Фотокаталитические процессы с участием полупроводниковых наноструктур

Необычные физико-химические свойства полупроводниковых наночастиц обусловили появление различных предположений по поводу их практических приложений. В качестве возможных областей использования рассматриваются сенсоры и системы аккумуляции световой энергии, электроника и фотодетоксикация сточных вод, нелинейная оптика и катализ, литография и лазеры (см., например,^{154, 155}). Однако в большинстве случаев говорить о практическом применении полупроводниковых наночастиц еще рано. Лишь в области фотокатализа проведенные к настоящему времени исследования подтверждают возможность практического использования наночастиц.

1. Использование наночастиц полупроводников в фотокаталитических процессах

Уменьшение размеров полупроводниковых наночастиц приводит, как отмечалось выше, к сдвигу зоны проводимости в сторону более отрицательных потенциалов, а валентной зоны — в сторону более положительных потенциалов. Представляется заманчивой возможность управления редокс-свойствами наночастиц путем изменения их размеров в фотокаталитических системах разложения воды, синтеза и деструкции органических соединений. Кроме того, важным для осуществления фотокаталитических процессов на поверхности полупроводников является то обстоятельство, что наночастицы обладают большой удельной поверхностью. И, наконец, малый размер может обеспечить большую эффективность выхода генерированных светом

электронов и дырок на поверхность наночастиц, повышая тем самым вероятность фотокаталитического процесса на поверхности полупроводника.

Однако следует отметить, что размер полупроводниковых наночастиц, используемых в фотокаталитических исследованиях, как правило, достаточно велик (порядка 10^2 нм) и четко выраженные квантовые размерные эффекты для них не наблюдаются. Лишь в работе¹⁵⁶ обнаружена корреляция фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 и их размеров. Высокие квантовые эффективности фотокаталитических процессов с участием наночастиц достигаются за счет конструирования на их базе особым образом организованных структур.

Впервые идея использования наночастиц для фотокаталитического разложения воды была высказана в работах^{157, 158}, в которых продемонстрирована возможность фотовосстановления метилвиологена в коллоидных растворах полупроводников. Фотовосстановление метилвиологена на поверхности наночастиц исследовалось методом лазерного импульсного фотолиза в коллоидных растворах TiO_2 (см.^{158–166}) и халькогенидов металлов.^{65, 167–170} Изучено также фотовосстановление при помощи наночастиц различных красителей.^{171–175} Фотовозбуждение наночастиц приводит к одноэлектронному восстановлению молекул красителя с последующим образованием лейкопродукта.

Возможность использования наночастиц для фотокаталитического синтеза органических соединений была впервые продемонстрирована в работах^{176–178}. Авторами этих исследований осуществлены фотокаталитические реакции: синтез аминокислоты и реакция Кольбе при межзонном возбуждении наночастиц TiO_2 , содержащих платину на своей поверхности. Позднее была обнаружена^{179, 180} *цис–транс*-изомеризация производных стирола при фотовозбуждении наночастиц CdS. Процесс изомеризации включает образование на поверхности наночастиц катион-радикала алкена. Известны также фотокаталитические процессы окисления на поверхности наночастиц ряда алканов, аренов, аминов и спиртов.^{181, 182}

Генерированные светом дырочные центры могут быть использованы для фотоокисления различных субстратов на поверхности наночастиц до их полной деструкции.^{131, 160, 168, 172, 183–188} Использование наночастиц полупроводников для фотохимической очистки воды от различных загрязнителей представляется достаточно заманчивым и привлекает к себе в последние годы внимание исследователей. Наиболее перспективными для целей фотокаталитической минерализации органических соединений в сточных водах представляются системы на основе TiO_2 .

Из трех основных структурных модификаций TiO_2 (рутил, анатаз и брукит) наибольшей фотокаталитической активностью обладает анатаз. Различие фотокаталитической активности разных форм TiO_2 , по-видимому, связано с различием форм кристаллических решеток. Ширина запрещенной зоны анатаза 3.2 эВ, для его электронного возбуждения необходимо ультрафиолетовое излучение, следовательно, лишь небольшая часть солнечного света может быть использована для осуществления фотокаталитических процессов с участием анатаза. Тем не менее среди широкого круга полупроводниковых материалов TiO_2 наиболее часто используется в качестве фотокатализатора ввиду большой окислительной способности фотогенерированных дырок ($E = 2.9$ В отн.н.в.э. при pH 0), стабильности в водных растворах, безвредности для живых организмов и дешевизны.

В красильной промышленности TiO_2 давно используется как фотокатализатор окисления органических веществ. Это свойство TiO_2 обусловило его широкое применение в качестве белого пигмента.¹⁸⁹ Попытки использовать TiO_2 для фоторазложения воды^{190, 191} оказались низкими ввиду незначительного квантового выхода фоторазделения зарядов в

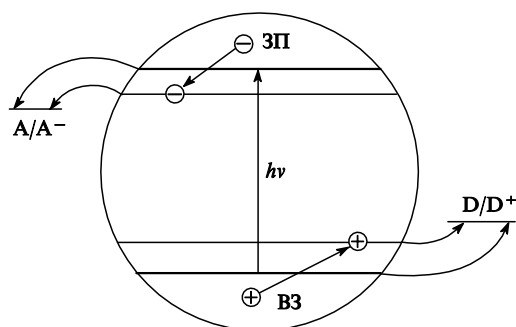


Рис. 15. Схема процессов разделения зарядов в наночастице полупроводника.

этом полупроводнике. В последнее время проблемы охраны окружающей среды вынудили многих исследователей вновь обратиться к системам на основе TiO_2 и попытаться использовать TiO_2 для фотокаталитической минерализации экологически опасных органических соединений как в водных средах, так и в газах.

Схема фотокаталитического процесса с участием наночастицы полупроводника представлена на рис. 15. Поглощение кванта света с энергией $h\nu$, превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника, приводит к первичному разделению зарядов. При этом наночастица может рассматриваться как короткозамкнутый электрод, инициирующий процессы окисления и восстановления молекул субстрата, адсорбированных на поверхности. Окисление и восстановление неадсорбированных молекул субстрата возможно в случае преобразования первичных электронов и дырок на поверхности наночастиц в стабильные интермедиаты.

Получены неплохие результаты по детоксикации вод, содержащих углеводороды, фенолы, хлорароматические соединения, поверхностно-активные вещества и нитросоединения (см., например, обзорные работы^{192–196} и цитированную в них литературу). Типичным примером фотокаталитической минерализации является окисление дихлорацетат-иона кислородом в воде

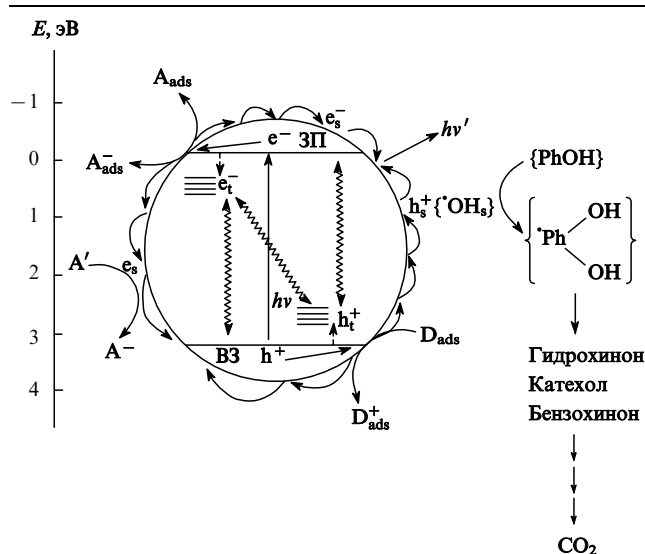
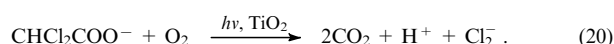
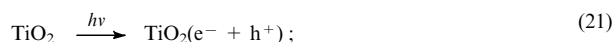


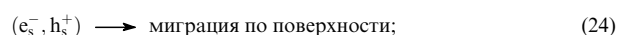
Рис. 16. Схема процессов фотовосстановления акцепторов и фотоокисления доноров наночастицами TiO_2 .

Детальный механизм процессов фотовосстановления акцепторов и фотоокисления доноров с участием наночастиц TiO_2 включает большое число процессов как внутри, так и на поверхности TiO_2 . Основные процессы на поверхности и в объеме наночастиц TiO_2 представлены ниже (см. также рис. 16):¹⁹⁶

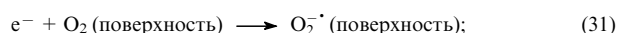
фотостимулированная генерация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне



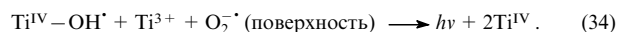
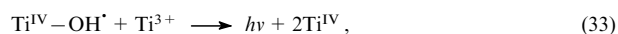
миграция носителей зарядов к поверхности наночастицы



захват носителей заряда акцепторными центрами и мелкими ловушками



рекомбинация носителей зарядов (излучательная и безызлучательная)



Обычно предполагается, что фотоокисление органических субстратов в водных суспензиях TiO_2 может осуществляться как путем прямого взаимодействия дырок с молекулами субстрата, так и через стадию образования радикалов $\text{OH}^{\cdot}$ в реакции дырок с H_2O или OH^- .

Перспективы использования полупроводниковых наночастиц в фотокатализе стимулировали изучение возможности спектральной сенсibilизации наночастиц и модификации их поверхности благородными металлами. В фотокаталитических системах разложения воды металл, помещенный на поверхность наночастицы, выступает в роли катализатора выделения водорода из воды. Изучено влияние на квантовый выход фоторазложения воды платинирования поверхности наночастиц TiO_2 ,^{197,198} покрытия другими благородными металлами и оксидами металлов.^{199–202}

Сенсibilизация полупроводников широко используется для увеличения области спектральной чувствительности этих материалов. Так, ширина запрещенной зоны в TiO_2 составляет 3.1 эВ и использование TiO_2 в фотокаталитической системе целесообразно лишь при увеличении области спектральной чувствительности системы в видимой части спектра. Сенсibilизация наночастиц TiO_2 осуществляется с участием как синглетно-,^{203–206} так и триплетно-возбужденных^{207–209} молекул красителей.

Значительный прикладной интерес могут представить полупроводниковые гетеронаночастицы. На рис. 2 схематически изображены процессы разделения зарядов в смешанных полупроводниковых наночастицах CdS/TiO_2 (см.⁷⁹) и в наночастице с большой шириной запрещенной зоны ZnO , покрытой слоем ZnS .²¹⁰ Создание гетеронаночастиц может способствовать их спектральной сенсibilизации. Кроме

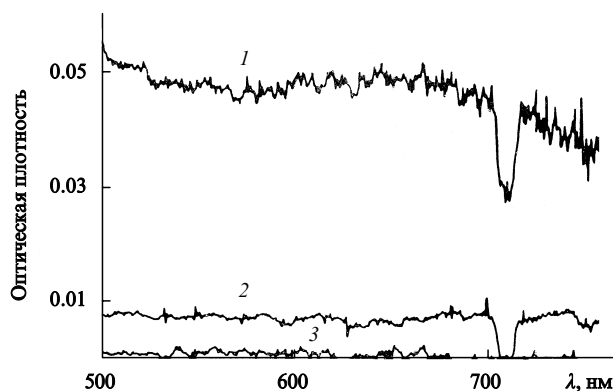


Рис. 17. Спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц в CH_3CN после воздействия лазерного импульса ($\lambda = 355$ нм, $\Delta\tau = 0$ пс). Концентрация наночастиц в растворе, ммоль $\cdot$ л $^{-1}$: 1 — 0.75 (CdS) + 1.15 (TiO_2); 2 — 0.75 (CdS); 3 — 1.15 (TiO_2).

того, как отмечалось выше, многокомпонентные наночастицы представляют интерес, так как в таких структурах возможно увеличение эффективности фоторазделения зарядов за счет эффективного пространственного разделения электронов и дырок. Экспериментальных данных по фотокаталитической активности гетеронаночастиц, аналогичных представленным на рис. 2, пока мало.^{211,212} Возможность увеличения квантового выхода разделения зарядов в таких гетеронаночастицах была продемонстрирована экспериментально. На рис. 17 в качестве примера приведены генерированные импульсом лазера короткоживущие оптические спектры коллоидных растворов наночастиц CdS и TiO_2 в CH_3CN при возбуждении CdS светом.⁵⁸ Короткоживущее оптическое поглощение в области 500–750 нм обусловлено электронами, захваченными на центрах Ti^{4+} диоксида титана. Как видно из этого рисунка, возбуждение CdS в наночастицах CdS/ TiO_2 приводит к переносу электрона от CdS на TiO_2 .

Большая фотокаталитическая активность наночастиц типа «ядро–оболочка» продемонстрирована в работе⁷⁰ на примере фотоокисления анионов I^- и SCN^- наночастицами $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$. Найдено, что квантовая эффективность фотоокисления анионов I^- наночастицами $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ в 2–3 раза выше, чем наночастицами $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ или TiO_2 . Использование систем типа «ядро–оболочка» перспективно также и ввиду снижения стоимости гетеронаночастиц, если применять дешевые материалы для синтеза ядер таких структур.^{63, 67, 71, 210, 213, 214}

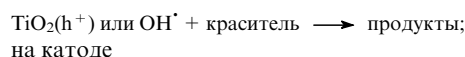
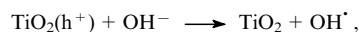
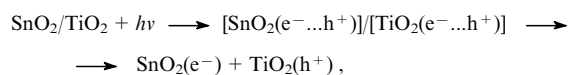
2. Фотокатализ на основе наноструктурированных пленок полупроводников

Коллоидные растворы наночастиц являются удобными объектами для демонстрации возможности их применения в фотокатализе. Однако практическое использование коллоидных растворов затруднено из-за необходимости отделять наночастицы от раствора после окончания фотокаталитического процесса. Гораздо более перспективными представляются тонкие слои наночастиц, адсорбированные на каком-либо носителе. При этом наиболее перспективны пленки, состоящие из гетеронаночастиц, изображенных на рис. 3. Такие пленки имеют ряд преимуществ по сравнению с пленками наночастиц одной природы. К преимуществам можно отнести увеличение области спектральной чувствительности широкозонных полупроводниковых наночастиц, увеличение квантовой эффективности фоторазделения заря-

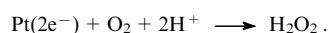
дов²¹⁵ и большую эффективность спектральной сенсibilизации пленок красителями.²¹⁶

Идеализированная схема фотокаталитических процессов с участием пленок гетеронаночастиц на поверхности проводящего электрода представлена на рис. 3 на примере пленки $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$. Положение «дна» зоны проводимости SnO_2 ниже, положения «дна» зоны проводимости TiO_2 (0 и –0.5 отн. н. в. э. при pH 7 соответственно). Это обуславливает переход генерированных светом электронов от TiO_2 к SnO_2 . Дырки движутся в противоположном направлении и аккумулируются на наночастицах TiO_2 . В результате в рассматриваемой структуре может наблюдаться увеличение квантовой эффективности фоторазделения зарядов и соответственно эффективности окисления донорных молекул в растворе. Экспериментально высокая эффективность пленки $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ была продемонстрирована в работах^{217,218} на примере фотокаталитического разложения красителей кислого оранжевого 7 и нафтолового голубого черного. Брутто-процессы, протекающие на аноде и катоде, можно описать следующей схемой:

на фотоаноде



на катоде



Пористые наноструктурированные пленки обладают высокой адсорбционной способностью к органическим красителям и металлоорганическим соединениям. Большая удельная поверхность таких пленок позволяет адсорбировать значительное количество красителя. Использование этих качеств наноструктурированных пленок позволяет значительно увеличить их фотокаталитическую эффективность за счет сенсibilизации пленок в видимую область спектра.^{72,219}

V. Заключение

При изучении свойств сверхмалых частиц полупроводников, содержащих несколько сотен атомов, обнаружен ряд интересных особенностей их поведения в растворах. Необычные физико-химические свойства полупроводниковых наночастиц обусловлены тремя основными факторами. Во-первых, геометрические размеры наночастиц сопоставимы с молекулярными размерами. Это определяет отличие кинетики химических превращений на поверхности и в объеме наночастиц от кинетики химических превращений в неограниченном пространстве. Классические уравнения химической кинетики применимы для описания процессов на поверхности наночастиц вплоть до их размеров, на порядок превышающих размер реагирующих молекул. Описание поверхностных процессов для наночастиц меньших размеров возможно при помощи метода Монте-Карло или методов стохастической кинетики.

Во-вторых, для наночастиц количество атомов, оказавшихся на поверхности, составляет значительную долю от общего количества атомов наночастицы. Это сильно влияет на термодинамические характеристики наночастиц и определяет зависимости температур плавления и давлений, при которых происходит перестройка кристаллической решетки полупроводника, от его размеров.

И, наконец, в-третьих, в силу сопоставимости размеров наночастиц и области делокализации носителей заряда проявляются нелинейные оптические эффекты, а энергии

экситонных переходов в наночастицах, силы осциллятора и редокс-характеристики зависят от их размеров.

В последнее десятилетие ведутся интенсивные исследования в области химии полупроводниковых наночастиц. Основные усилия исследователей направлены на развитие методов синтеза наноструктур с контролируемыми характеристиками и изучение их фотокаталитических свойств. Значительные успехи достигнуты в демонстрации возможности использования полупроводниковых наноструктур для фотокаталитической минерализации различных соединений, представляющих опасность для окружающей среды. На наш взгляд, наиболее перспективные направления в изучении полупроводниковых наночастиц в ближайшие годы связаны с развитием методов синтеза наночастиц с фиксированными геометрическими характеристиками, изучением механизмов химических превращений в коллоидных растворах наночастиц на границе раздела твердое тело – жидкость, практическим использованием наночастиц и пленок на их основе в фотокатализе, конструированием на базе наночастиц сложных организованных систем для нужд электроники.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-32360).

Литература

- Ал.Л.Эфрос, А.Л.Эфрос. *Физика и техника полупроводников*, **16**, 1209 (1982)
- L.E.Brus. *J. Chem. Phys.*, **80**, 4403 (1984)
- A.Henglein. *Chem. Rev.*, **89**, 1861 (1989)
- C.R.Berry. *Phys. Rev.*, **161**, 848 (1967)
- R.Rossetti, J.L.Ellison, J.M.Gibson, L.E.Brus. *J. Chem. Phys.*, **80**, 4464 (1984)
- H.Weller, U.Koch, M.Gutierrez, A.Henglein. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 649 (1984)
- N.Herron, J.C.Calbrese, W.E.Farneth, Y.Wang. *Science*, **259**, 1426 (1993)
- J.Kuczynski, J.K.Thomas. *J. Phys. Chem.*, **87**, 5498 (1983)
- P.Lianos, J.K.Thomas. *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 299 (1986)
- C.Petit, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **92**, 2282 (1988)
- R.R.Chandler, J.L.Coffer. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9767 (1993)
- Y.Wang, W.Mahler. *Opt. Commun.*, **61**, 233 (1987)
- Y.Wang, A.J.Suna, J.McHugh, E.F.Hilinski, P.Lucas, R.D.Johnson. *J. Chem. Phys.*, **92**, 6927 (1990)
- W.Mahler. *Inorg. Chem.*, **27**, 435 (1988)
- N.F.Borrelli, D.W.Hall, H.J.Holland, D.W.Smith. *J. Appl. Phys.*, **61**, 5399 (1987)
- B.G.Potter, J.H.Simmons. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **37**, 10838 (1988)
- Y.Wang, N.Herron. *J. Phys. Chem.*, **91**, 257 (1987)
- Y.Wang, N.Herron. *J. Phys. Chem.*, **92**, 4988 (1988)
- N.Herron, Y.Wang, M.Eddy, G.D.Sturky, D.E.Cox, K.Molloy, T.Bein. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 530 (1989)
- M.W.Peterson, M.T.Nenadovic, T.Rajh, R.Herak, O.Micic, J.P.Goral, A.J.Noziq. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1400 (1988)
- H.A.Рубцова, Р.Ф.Хайрутдинов. *Хим. физика*, **11**, 502 (1992)
- K.L.Roberts, E.J.Markel. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4083 (1994)
- M.S.El-Shall, W.Slack, W.Vann, D.Kane, D.Hanley. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3067 (1994)
- M.S.El-Shall, D.Graiver, U.Pernisz, M.I.Barton. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 297 (1995)
- M.S.El-Shall, S.Li, D.Graiver, U.Pernisz. *Nanotechnology. Molecular Designed Materials. (ACS Symp. Ser.)*, **622**, 79 (1996)
- R.I.Bickley, T.Gonzalez-Carreno, J.S.Lees, L.Palmisano, R.J.D.Tilley. *J. Solid State Chem.*, **82**, 178 (1991)
- J.H.Fendler. *Isr. J. Chem.*, **33**, 41 (1993)
- A.Jentys, R.W.Grimes, J.D.Gale, C.R.A.Catlow. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13535 (1993)
- I.Wilner, Y.Eichen. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6862 (1987)
- H.A.Рубцова, Р.Ф.Хайрутдинов, С.М.Б.Коста. *Коллоид. журн.*, **55**, 144 (1993)
- L.Spanhel, M.Haase, H.Weller, A.Henglein. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5649 (1987)
- T.Dannhauser, M.O'Neil, K.Johansson, D.Witten, G.McLendon. *J. Phys. Chem.*, **90**, 6074 (1986)
- A.Henglein. *Top. Curr. Chem.*, **143**, 113 (1988)
- I.G.Dance, A.Choy, M.L.Scudder. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6285 (1984)
- M.L.Steigerwald, A.P.Alivisatos, J.M.Gibson, T.D.Harris, R.Kortan, A.J.Muller, A.M.Thayer, T.Duncan, M.Douglass, L.E.Brus. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3046 (1988)
- Y.Nosaka, K.Yamaguchi, H.Hayashi. *Chem. Lett.*, 605 (1988)
- C.-H.Fischer, A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **93**, 5578 (1989)
- V.Swayambunathan, D.H.Hayes, K.Schmidt, Y.X.Liao, D.Meisel. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3831 (1990)
- Y.Wang, M.Harmer, N.Herron. *Isr. J. Chem.*, **33**, 31 (1993)
- H.Weller, A.Eychmuller, R.Vogel, L.Katsikas, A.Hasselbarth, M.Giersig. *Isr. J. Chem.*, **33**, 107 (1993)
- P.V.Kamat. *CHEMTECH*, 22 (1995)
- G.D.Stucky, J.E.McDougall. *Science*, **247**, 669 (1990)
- H.Krautscheid, D.Fenske, G.Baum, M.Semmelmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1303 (1993)
- T.Vossmeier, G.Reck, L.Katsikas, E.Haupt, B.Schulz, H.Weller. *Science*, **267**, 1476 (1995)
- M.L.Steigerwald. *Polyhedron*, **13**, 1245 (1993)
- N.Herron, Y.Wang, H.Eckert. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1322 (1990)
- C.B.Murray, D.B.Norris, M.G.Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993)
- Y.Wang, N.Herron. *J. Phys. Chem.*, **95**, 525 (1991)
- A.P.Alivisatos. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **20**, 23 (1995)
- J.J.Shiang, A.Kadavanich, R.K.Grubbs, A.P.Alivisatos. *J. Phys. Chem.*, **99**, 17417 (1995)
- C.J.Sandorf, D.M.Hwang, W.M.Chung. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **33**, 5953, (1986)
- E.Matijevic. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 483 (1986)
- R.D.Stramel, J.K.Thomas. *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 121 (1986)
- R.F.Khairutdinov, N.A.Rubtsova, S.M.B.Costa. *J. Lumin.*, **68**, 293 (1996)
- M.Visca, E.Matijevic. *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 308 (1979)
- A.Fojtik, H.Weller, S.Fiechler, A.Henglein. *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 477 (1987)
- L.Spanhel, H.Weller, A.Henglein. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6632 (1987)
- K.R.Gopidas, M.Bohorquez, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem.*, **94**, 6435 (1990)
- N.Serpone, E.Borgarello, M.Grätzel. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 342 (1984)
- R.Vogel, P.Hoyer, H.Weller. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3183 (1994)
- S.Hotchandani, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6834 (1992)
- P.V.Kamat, I.Bedja, S.Hotchandani, L.K.Patterson. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4900 (1996)
- A.Haesselbarth, A.Eychmueller, R.Eichberger, M.Giersig, A.Mews, H.Weller. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5333 (1993)
- L.Spanhel, A.Henglein, H.Weller. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 1359 (1987)
- A.Henglein, M.Gutierrez, H.Weller, A.Fojtik, J.Jirkowsky. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93**, 593 (1989)
- A.J.Noziq. *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 567 (1977)
- A.R.Kortan, R.Hull, R.L.Opila, D.A.Stams, T.D.Thomas, D.C.McLaren, De Ji, T.H.Morton. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1327 (1990)
- P.V.Kamat, B.Patrick. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6829 (1992)
- J.Rabani. *J. Phys. Chem.*, **93**, 7707 (1989)
- I.Bedja, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem.*, **99**, 9182 (1995)
- M.Ocana, W.P.Hsu, E.Matijevic. *Langmuir*, **7**, 2911 (1991)
- I.Bedja, S.Hotchandani, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4133 (1994)
- H.K.Yoshiki, A.Fujishima. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 428 (1995)
- B.O'Regan, M.Grätzel, D.Fitzmaurice. *Chem. Phys. Lett.*, **183**, 89 (1991)
- L.Kavan, B.Oregan, A.Kay, M.Grätzel. *J. Electroanal. Chem.*, **346**, 291 (1993)
- I.Bedja, S.Hotchandani, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11064 (1993)
- U.Bjorksten, J.Moser, M.Grätzel. *Chem. Mater.*, **6**, 858 (1994)

78. L.Kavan, T.Stoto, M.Grätzel, D.Fitzmaurice, V.Shklover. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9493 (1993)
79. R.Vogel, K.Pohl, H.Weller. *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 241 (1990)
80. A.T.Bharucha-Reid. *Elements of the Theory of Markov Processes and Their Applications*. McGraw-Hill, New York, 1960
81. D.A.McQuarrie. *J. Chem. Phys.*, **38**, 433 (1963)
82. D.A.McQuarrie, C.J.Jachimowski, M.E.Russell. *J. Chem. Phys.*, **40**, 2914 (1964)
83. G.Rothenberger, P.P.Infelt, M.Grätzel. *J. Phys. Chem.*, **85**, 1850 (1981)
84. R.F.Khairutdinov, N.Serpone. *Prog. React. Kinet.*, **21**, 1 (1996)
85. R.F.Khairutdinov, K.Ya.Burshtein, N.Serpone. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **98**, 1 (1996)
86. R.F.Khairutdinov, P.P.Levin, S.M.B.Costa. *Langmuir*, **12**, 714 (1996)
87. R.F.Khairutdinov, K.I.Zamaraev, V.P.Zhdanov. *Electron Tunnelling in Chemistry; Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 33*. Elsevier, Amsterdam, 1988
88. J.Jortner, S.Choi, J.L.Katz, S.A.Rice. *Phys. Rev. Lett.*, **11**, 323 (1963)
89. Р.Ф.Хайрутдинов, К.Я.Бурштейн, Н.Серпоне. *Хим. физика*, **16** 2030 (1997)
90. A.Henglein. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **73**, 1 (1987)
91. H.Weller. *Adv. Mater.*, **5**, 88 (1993)
92. H.Weller, H.M.Schmidt, U.Koch, A.Fojtik, S.Baral, A.Henglein, W.Kunath, K.Weiss, E.Diemann. *Chem. Phys. Lett.*, **124**, 557 (1986)
93. O.I.Micic, T.Rajh, J.M.Nedeljkovic, M.I.Comor. *Isr. J. Chem.*, **33**, 59 (1993)
94. R.A.Hobson, P.Mulvaney, F.J.Grieser. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 823 (1994)
95. E.S.Smotkin, C.Lee, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, T.E.Malouk, S.E.Webber, J.M.White. *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 265 (1988)
96. L.Spanhel, M.A.Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2278 (1990)
97. T.Rajh, M.I.Vucemilovic, N.M.Dimitrijevic, O.Micic, A.J.Nozik. *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 305 (1988)
98. D.Hayes, D.Meisel, O.I.Micic. *Colloids Surf.*, **55**, 121 (1991)
99. L.Brus. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2555 (1986)
100. Ю.И.Петров. *Физика малых частиц*. Наука, Москва, 1982
101. M.L.Steigerwald, L.E.Brus. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 183 (1990)
102. M.V.Ramakrishna, R.A.Friesner. *J. Chem. Phys.*, **95**, 8309 (1991)
103. Y.Nosaka, N.Ohta, H.Miyama. *J. Phys. Chem.*, **94**, 3752 (1990)
104. R.Rosetti, R.Hull, J.M.Gibson, L.E.Brus. *J. Chem. Phys.*, **83**, 1406 (1985)
105. А.И.Екимов, А.А.Онущенко. *Письма в ЖЭТФ*, **40**, 337 (1984)
106. T.Rajh, M.W.Peterson, J.A.Turner, A.J.Nozik. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **228**, 55 (1987)
107. H.Weller, M.Haase, L.Spanhel, A.Henglein. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **76**, 24 (1988)
108. D.M.Mittleman, R.W.Schoenlein, J.J.Shiang, V.L.Colvin, A.P.Alivisatos, C.V.Shank. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **49**, 14435 (1994)
109. R.S.Knox. *Theory of Excitons*. Academic Press, New York, 1963
110. Y.Kayanuma. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **38**, 9797 (1988)
111. P.E.Lippens, M.Lannoo. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **39**, 10935 (1989)
112. P.E.Lippens, M.Lannoo. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **41**, 6079 (1990)
113. Y.Wang, A.Suna, W.Mahler, R.Kasowski. *J. Chem. Phys.*, **87**, 7315 (1987)
114. W.J.Albery, G.T.Brown, J.R.Darwent, E.Saivar-Iranizad. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 1999 (1985)
115. J.P.Kuczynski, B.H.Milosavljevic, J.K.Thomas. *J. Phys. Chem.*, **88**, 980 (1984)
116. C.Liu, A.J.Bard. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3232 (1989)
117. U.Koch, A.Fojtik, H.Weller, A.Henglein. *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 507 (1988)
118. D.Bahnmann, C.Kormann, M.R.Hoffmann. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3789 (1987)
119. A.Henglein, A.Kumar, E.Janata, H.Weller. *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 133 (1986)
120. A.V.Barzykin, M.A.Fox. *Isr. J. Chem.*, **33**, 21 (1993)
121. M.Haase, H.Weller, A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **92**, 482 (1988)
122. T.S.Moss. *Proc. Phys. Soc. (London)*, **B**, **67**, 775 (1954)
123. B.E.Burstein. *Phys. Rev.*, **93**, 632 (1954)
124. E.Hilinski, P.Lucas, Y.Wang. *J. Chem. Phys.*, **89**, 3435 (1988)
125. W.G.Becker, A.J.Bard. *J. Phys. Chem.*, **87**, 4888 (1983)
126. H.C.Youn, S.Baral, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **92**, 6320 (1988)
127. M.F.Finlayson, K.H.Park, N.Kakuta, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, S.E.Webber, J.M.White. *J. Lumin.*, **39**, 205 (1988)
128. A.Fojtik, H.Weller, U.Koch, A.Henglein. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 969 (1984)
129. Y.M.Tricot, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3369 (1986)
130. R.D.Stramel, T.Nakamura, J.K.Thomas. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **84**, 1287 (1988)
131. P.V.Kamat, N.M.Dimitrijevic, R.W.Fessenden. *J. Phys. Chem.*, **91**, 396 (1987)
132. K.R.Gopidas, P.V.Kamat. *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, **105**, 505 (1993)
133. A.I.Ekimov, I.A.Kudryavtsev, M.G.Ivanov, A.L.Efros. *J. Lumin.*, **46**, 83 (1990)
134. M.Haase, H.Weller, A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **92**, 4706 (1988)
135. T.Rajh, O.I.Micic, D.Lawless, N.Serpone. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4633 (1992)
136. Y.Nosaka, K.Tanaka, N.Fujii. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1773 (1993)
137. K.R.Gopidas, P.V.Kamat. *Mater. Lett.*, **9**, 372 (1990)
138. N.M.Dimitrijevic. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **83**, 1193 (1987)
139. N.Chestnoy, T.D.Harris, R.Hull, L.E.Brus. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3393 (1986)
140. T.Takagahara. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **36**, 9293 (1987)
141. E.Hanamura. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **37**, 1273 (1988)
142. E.Hanamura. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **38**, 1228 (1988)
143. T.Itoh, M.Furumiya, T.Ikehara. *Solid State Commun.*, **73**, 272 (1990)
144. T.Rajh, O.I.Micic, A.J.Nozik. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11999 (1993)
145. P.Siders, R.A.Marcus. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 741 (1981)
146. J.Jortner. *J. Chem. Phys.*, **64**, 4860 (1976)
147. C.K.Mann, K.K.Barnes. *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*. Marcel Dekker, New York, 1970
148. H.Harada, T.Ueda, T.Sakata. *J. Phys. Chem.*, **93**, 1542 (1989)
149. J.Chrysochoos. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2868 (1992)
150. A.N.Goldstein, C.M.Echer, A.P.Alivisatos. *Science*, **256**, 1425 (1992)
151. S.H.Tolbert, A.P.Alivisatos. *Science*, **265**, 373 (1994)
152. M.Haase, A.P.Alivisatos. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6756 (1992)
153. A.P.Alivisatos. *J. Phys. Chem.*, **100**, 13226 (1996)
154. L.E.Brus, W.A.Goddard, A.Kaldor, S.G.Louie, M.Moscovitz, P.S.Percy. *Chem. Eng. News*, **70**, 18 (1992)
155. R.Dagani. *Chem. Eng. News*, 18 (1992)
156. S.T.Martin, H.Herrmann, W.Choi, M.R.Hoffmann. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 3315 (1994)
157. A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **86**, 2291 (1982)
158. D.Duonghong, J.Ramsden, M.Grätzel. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2877 (1982)
159. A.Harriman, G.Porter, P.Walters. *J. Photochem.*, **19**, 183 (1982)
160. D.Bahnmann, A.Henglein, L.Spanhel. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **78**, 151 (1984)
161. G.T.Brown, J.R.Darwent, P.D.Fletcher. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6446 (1985)
162. G.Rothenberger, J.Moser, M.Grätzel, N.Serpone, D.K.Sharma. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8054 (1985)
163. N.Serpone, D.K.Sharma, J.Moser, M.Grätzel. *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 47 (1987)
164. J.A.Navio, F.J.Marchena, M.Roncel, M.A.De la Rosa. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **55**, 319 (1991)
165. I.Willner, Y.Eichen, A.J.Frank, M.A.Fox. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7264 (1993)
166. X.Liu, K.K.Iu, J.K.Thomas. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 1861 (1993)
167. J.J.Ramsden, M.Grätzel. *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 269 (1986)
168. P.V.Kamat, N.M.Dimitrijevic, R.W.Fessenden. *J. Phys. Chem.*, **92**, 2324 (1988)
169. P.V.Kamat, N.M.Dimitrijevic. *Proc. Electrochem. Soc.*, **6**, 90 (1988)
170. A.Green, A.Mills. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **64**, 211 (1992)
171. P.V.Kamat. *J. Photochem.*, **28**, 513 (1985)
172. P.V.Kamat. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **81**, 509 (1985)
173. K.R.Gopidas, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem.*, **93**, 6428 (1989)

174. B.Patrick, M.V.George, P.V.Kamat, S.Das, K.G.Thomas. *J. Chem Soc., Faraday Trans.*, **88**, 671 (1992)
175. K.Vinodgopal, I.Bedja, S.Hotchandani, P.V.Kamat. *Langmuir*, **10**, 1767 (1994)
176. B.Kraeutler, A.J.Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2239 (1978)
177. B.Kraeutler, C.D.Jaeger, A.J.Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4903 (1978)
178. B.Kraeutler, A.J.Bard. *Nouv. J. Chim.*, **3**, 331 (1979)
179. H.Al-Ekabi, P.De Mayo. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5815 (1985)
180. T.Hasegawa, P.De Mayo. *Langmuir*, **2**, 362 (1986)
181. M.A.Fox. *Top. Curr. Chem.*, **142**, 72 (1987)
182. M.A.Fox. In *Advances in Electron Transfer Chemistry. Vol. 1.* (Ed. P.S.Mariano). Jai Press, Greenwich, 1991. P.1
183. J.Moser, M.Grätzel. *Helv. Chim. Acta*, **65**, 1435 (1982)
184. D.J.Fitzmaurice, M.Eschle, H.Frei, J.E.Moser. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3806 (1993)
185. N.Serpone, D.Lawless, R.F.Khairutdinov, E.Pelizzetti. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16655 (1995)
186. P.V.Kamat, N.M.Dimitrijevic. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4259 (1989)
187. G.T.Brown, J.R.Darwent. *J. Phys. Chem.*, **88**, 4955 (1984)
188. W.G.Becker, M.M.Truong, C.C.Ai, N.N.Hamel. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4882 (1989)
189. R.C.Schiek. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 17.* (Eds R.E.Kirk, D.F.Othmer, M.Grayson, D.Eckroth). Wiley, New York, 1982. P. 788
190. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy.* (Ed. J.S.Connolly). Academic Press, New York, 1981
191. *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis.* (Ed. M.Grätzel). Academic Press, New York, 1983
192. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air.* (Eds D.F.Ollis, E.H.Al). Elsevier, Amsterdam, 1993
193. M.A.Fox, M.T.Dulay. *Chem. Rev.*, **93**, 341 (1993)
194. M.R.Hoffmann, S.T.Martin, W.Choi, D.W.Bahnmann. *Chem. Rev.*, **95**, 95 (1995)
195. K.Rajeshwar. *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995)
196. N.Serpone, R.F.Khairutdinov. In *Nanocrystalline Semiconductor Materials.* (Eds P.V.Kamat, D.Meisel). Elsevier, Amsterdam, 1996
197. R.Baba, S.Nakabayashi, A.Fujishima, K.Honda. *J. Phys. Chem.*, **89**, 1902 (1985)
198. R.Palmans, A.J.Frank. *J. Phys. Chem.*, **95**, 9438 (1991)
199. K.Kalyanasundaram, E.Borgarello, M.Grätzel. *Helv. Chim. Acta*, **64**, 362 (1981)
200. Y.F.Lee, M.Olshavsky, J.Chrysochoos. *J. Less-Common Met.*, **148**, 259 (1989)
201. S.C.Martin, C.L.Morrison, M.R.Hoffmann. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13695 (1994)
202. P.V.Kamat. *Prog. React. Kinet.*, **19**, 277 (1994)
203. R.Rossetti, L.E.Brus. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4336 (1984)
204. P.V.Kamat, K.R.Gopidas, D.Weir. *Chem. Phys. Lett.*, **149**, 491 (1988)
205. S.Umapathy, A.M.Cartner, A.W.Parker, R.E.Hester. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8880 (1990)
206. P.V.Kamat, S.Das, K.G.Thomas, M.V.George. *Chem. Phys. Lett.*, **178**, 75 (1991)
207. M.A.Ryan, E.C.Fitzgerald, M.T.Spittler. *J. Phys. Chem.*, **93**, 6150 (1989)
208. B.Patrick, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1423 (1992)
209. A.Kay, R.Humphry-Backer, M.Grätzel. *J. Phys. Chem.*, **98**, 952 (1994)
210. A.Eychmuller, T.Vobmeyer, A.Mews, H.Weller. *J. Lumin.*, **58**, 223 (1994)
211. N.Serpone, E.Borgarello, M.Grätzel. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 319 (1984)
212. N.Serpone, P.Maruthamuthu, P.Pichat, E.Pelizzetti, H.Hidaka. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **85**, 247 (1995)
213. J.W.Haus, H.S.Zhou, I.Honma, H.Komiyama. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **47**, 1359 (1993)
214. H.S.Zhou, I.Honma, H.Komiyama, J.W.Haus. *J. Phys. Chem.*, **97**, 895 (1993)
215. D.Liu, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem.*, **97**, 10769 (1993)
216. S.Hotchandani, P.V.Kamat. *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 320 (1992)
217. K.Vinodgopal, P.V.Kamat. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 841 (1985)
218. K.Vinodgopal, I.Bedja, P.V.Kamat. *Chem. Mater.*, **8**, 2180 (1996)
219. A.Kay, M.Grätzel. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6272 (1993)

CHEMISTRY OF SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES

R.F.Khairutdinov

Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, ul. Kosygina, 117334 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156

Basic advances and prospects of further research in the field of the chemistry of nanoparticles are considered. Principal factors determining unusual physicochemical properties of semiconductor nanoparticles are discussed. It is pointed out that the kinetics of chemical transformations on the surface and in the bulk of small nanoparticles differs from the kinetics of chemical transformations in unlimited space. The classical equations of chemical kinetics can be used for describing the processes on the surface of nanoparticles down to their size that exceeds the size of reacting molecules by an order of magnitude. The large relative fraction of superficial atoms in the nanoparticles determines the size dependences of the melting temperature and pressure at which a phase transition occurs in the semiconductor crystal. Because of comparable size of nanoparticles and the delocalisation radii of charge carriers the non-linear optical effects arise and the redox properties and optical characteristics of nanoparticles become dependent on their size.

Bibliography — 219 references.

Received 6th February 1997