

# Квантоворазмерные металлические коллоидные системы

**В.И.Ролдугин**

*Институт физической химии Российской академии наук  
117915 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–5308*

Рассмотрены различные методы получения металлических наночастиц. Описаны теоретические подходы к анализу поведения электронов в системах с квантовыми размерными эффектами. Приведены результаты экспериментальных исследований термодинамических и оптических характеристик малых металлических частиц и тонких пленок. Приведены данные экспериментов по изучению динамики электронов в отдельных наночастицах и ансамблях наночастиц. Рассмотрена самоорганизация наночастиц в упорядоченные структуры на подложках.

Библиография — 343 ссылки.

## Оглавление

I. Введение	899
II. Методы получения металлических наночастиц	900
III. Методы расчета электронных свойств наночастиц металлов	903
IV. Электронные и термодинамические свойства малых металлических частиц и тонких пленок	908
V. Оптические свойства малых частиц	911
VI. Влияние излучения на устойчивость наночастиц	913
VII. Релаксация электронов в малых частицах	914
VIII. Перенос электронов через наночастицы	916
IX. Самоорганизация наночастиц	916
X. Заключение	919

## I. Введение

В последние годы возрос интерес исследователей к наноразмерным системам. Наметились два основных направления в изучении и в практическом применении систем, размеры элементов которых составляют от нескольких единиц до сотни нанометров. К первому направлению можно отнести исследованияnanoструктурированных материалов. Такие материалы образованы большим числом наночастиц, индивидуальные свойства которых проявляются опосредованым образом: изменение свойств отдельных структурных элементов материала при переходе в область нанометровых размеров обусловливает появление его новых качеств. Так, повышаются прочность, пластичность, износостойкость керамик, полученных из нанометровых частиц, образуются сплавы несовместимых металлов, улучшаются электрические и магнитные свойства композитов и т.д. Успехи в придании новых свойств nanoструктурированным материалам достаточно подробно описаны в работах<sup>1,2</sup>. Поэтому эти вопросы рассматриваться не будут.

Второе направление связано с изучением отдельных наночастиц. В этом случае целью является как разработка методов получения наночастиц, позволяющих манипулировать ими как отдельными объектами, так и исследование физико-химических свойств синтезированных наночастиц.

**В.И.Ролдугин.** Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией коллоидной химии ИФХ РАН.

Телефон: (095)955–4647, e-mail: roldugin@phyche.ac.ru

Область научных интересов: поверхностные явления, кинетическая теория, неравновесная термодинамика.

Дата поступления 22 мая 2000 г.

Это направление имеет довольно длительную историю развития, итоги которого отражены в монографиях<sup>3,4</sup>.

Однако после опубликования этих монографий было получено много новых результатов, еще не нашедших отражения в обзорной литературе, причем наиболее значительная часть экспериментальных данных по синтезу и исследованию свойств наночастиц опубликована в последнее десятилетие. Отмеченный рост интереса к наночастицам обусловлен рядом причин:

— удалось разработать методы направленного регулирования размеров наночастиц;

— открылись новые возможности экспериментального изучения их строения, электронных и оптических характеристик;

— были разработаны методики, дающие возможность выделять и стабилизировать отдельные наночастицы вместе с изучением их физико-химических характеристик;

— наконец, были обнаружены новые свойства наночастиц, позволяющие рассматривать их как перспективные элементы микроэлектронных устройств. Успехи, достигнутые в синтезе и изучении свойств наночастиц, породили новые проблемы, что также стимулировало проведение экспериментальных исследований.

В данном обзоре рассмотрена лишь часть вопросов, относящихся к «квантоворазмерным» металлическим коллоидным системам. При этом следует отметить различие между нано- (или квантоворазмерными) и ультрадисперсными системами. Последний термин давно введен в коллоидную химию. Он относится к системам частиц с размерами, меньшими 100 нм, для которых становится существенным вклад поверхности в термодинамические характеристики, что предполагает возможность изменения поверхностных свойств частиц, например поверхностного натяжения (размерные поправки). При этом объемные свойства частиц

обычно считают неизменными. В то же время под нано- или квантоворазмерными подразумевают коллоидные системы частиц, объемные характеристики которых претерпевают те или иные изменения, обусловленные размерами частиц. Именно такие системы обсуждаются ниже.

Основное внимание уделено получению металлических наночастиц в коллоидных растворах и термодинамическим свойствам наночастиц и металлических пленок в условиях, когда квантование движения электронов играет заметную роль. Попутно кратко изложены основные методы расчета электронного строения и термодинамических характеристик квантоворазмерных металлических систем. Описаны также особенности динамики электронов в малых металлических частицах и рассмотрены коллективные эффекты в коллоидных ансамблях наночастиц.

Мы намеренно ограничили рассмотрение только коллоидными системами на основе частиц металлов, поскольку другие наносистемы, а также методы их получения и изучения свойств, уже описаны в обзорной литературе, например, в работах<sup>5,6</sup> изложены результаты исследований по синтезу и капсулированию наночастиц в различных органических матрицах, а в обзоре<sup>7</sup> детально проанализированы разные аспекты физической химии полупроводниковых наночастиц. Кроме того, экспериментальные данные по наноразмерным системам столь многочисленны, что в одном обзоре охватить весь имеющийся в литературе материал невозможно.

## **II. Методы получения металлических наночастиц**

Существуют разнообразные методы получения наночастиц и нанокомпозитов. В этом разделе мы остановимся на нескольких основных способах получения наночастиц, обеспечивающих возможность их изоляции и выделения из ансамбля. Лишь в изолированном и выделенном из ансамбля состоянии наночастицы могут представить интерес как элементы микроэлектронных приборов. Поэтому проблема получения отдельных наночастиц является одной из центральных в современных исследованиях.

### **1. Метод испарения – конденсации**

Метод испарения – конденсации являлся долгое время одним из основных способов получения наночастиц металлов.<sup>3</sup> При использовании этого метода проводят испарение металла в поток инертного газа. Поток несущего газа с парами металла затем подается в камеру, температура стенок которой меняется заранее заданным образом. Характер изменения температуры обычно рассчитывается с учетом уравнений тепло- и массопереноса, а также кинетики нуклеации для обеспечения необходимой скорости конденсации паров металла, при которой частицы до снятия пересыщения успевают вырасти до требуемых размеров.

До недавнего времени полученные частицы осаждали на инертную подложку.<sup>3,8</sup> Применение подложки было необходимым элементом газофазного метода. Только в этом случае удавалось получить изолированные частицы, поскольку наноразмерные частицы довольно подвижны, при столкновении слипаются, и требовалось каким-либо способом подавить их агрегацию.

Проведенные детальные исследования<sup>9</sup> кинетики агрегации наночастиц в процессе их получения методом испарения – конденсации показали, что, например, нанометровые частицы цинка успевают образовать агрегаты за 10–100 мс в зависимости от режима роста частиц. При этом формируются фрактальные агрегаты с логарифмически нормальным распределением по размерам, причем средний размер агрегатов отвечает уже микронному диапазону.

Метод испарения – конденсации позволяет получать наиболее чистые металлические частицы. По этой причине

он и в настоящее время не потерял своей привлекательности, однако ведутся поиски методов, обеспечивающих получение наночастиц без использования твердых подложек. Были предложены методы,<sup>10–14</sup> в которых твердую подложку заменяли замороженным аргоном<sup>10</sup> или растворителем.<sup>11,14</sup> В этих (и подобных им) методах проводят совместное осаждение частиц и растворителя, в процессе которого происходит постепенное наращивание объема композита, содержащего наночастицы. Последующим нагревом твердый композит переводят в коллоидную дисперсию наночастиц.

Полученные таким путем коллоидные дисперсии не всегда оказываются устойчивыми. Чтобы получить устойчивые системы, упомянутые выше методы усовершенствовали<sup>15,16</sup> путем введения в систему соосаждением (или последующим добавлением) поверхностно-активных веществ (ПАВ). В результате удалось получить диспергированные в растворителе частицы размером до 1 нм с концентрацией до 10<sup>20</sup> частиц в 1 м<sup>3</sup>. Как показали данные электронно-микроскопического исследования, в полученных описанным образом системах отсутствуют агрегаты частиц.

В ранних исследованиях<sup>15,16</sup> эксперименты по испарению – конденсации проводили с частицами серебра. Более детальное изучение этого метода выполнено в работе<sup>17</sup>, в которой получены наночастицы Ag, Bi, Cu и Te. Показано, что для всех исследованных систем, варьируя давление и состав несущего газа, можно получать частицы размером от 1 до 10 нм. Размер частиц при этом является линейной функцией давления. Полученные частицы имеют достаточно узкое распределение по размерам: соответствующее стандартное отклонение составляет 1.4–1.6.

Методом испарения – конденсации были получены<sup>18</sup> также частицы сплавов Ag/M (M = Co, Fe, Ni) примерно с теми же характеристиками.

В работах<sup>19,20</sup> был использован аэрозольный метод получения наночастиц серебра, покрытых слоем додекантиола, с последующим их введением в органический растворитель. Покрытие додекантиолом осуществлялось в паровой фазе непосредственно после нуклеационного зарождения частиц путем смешения аэрозольного потока с потоком инертного газа, насыщенного парами додекантиола. Таким методом удалось получить наилучший по дисперсности состав наночастиц, однако это было сопряжено со значительными экспериментальными трудностями.

Несмотря на успехи, достигнутые с помощью метода испарения – конденсации, его в основном используют для получения композиционных материалов и реже для получения наночастиц, что связано, во-первых, с низкой производительностью метода, а во-вторых, с чрезмерно широким по современным критериям распределением получаемых частиц по размерам. Кроме того, применяя указанный метод, трудно управлять размерами полученных наночастиц. В результате более удобными оказались обычные коллоидные методы получения наночастиц, привлекательность которых возросла благодаря неожиданно удачному использованию специальных ПАВ.

### **2. Метод восстановления из растворов**

Для получения коллоидных частиц наиболее широко применяют метод химического восстановления.<sup>21</sup> Восстановление солей металлов проводят различными восстановителями в присутствии стабилизаторов (специальных лигандов, полимеров, ПАВ), которые подавляют агрегацию частиц.<sup>22,23</sup> В процессе восстановления возникают частицы разного размера, который заранее предсказать не удается, поскольку на него влияют сразу несколько факторов: природа растворителя и стабилизатора, их концентрация, температура и время проведения реакции. Однако в значительной мере размер частиц определяется созданным пересыщением: при более высоком

пересыщении формируются более мелкие частицы, так что варьируя пересыщение, можно успешно управлять размерами частиц.<sup>21, 24</sup>

Достигаемая в экспериментах степень пересыщения определяется скоростью реакции восстановления, температурой и количеством восстановленного металла, затраченного на формирование и рост частиц. Процесс формирования частиц обычно связан с гомогенной (а может быть и гетерогенной) нуклеацией. Как правило, он лимитируется условиями проведения эксперимента; по этой причине в качестве основного средства регулирования размеров частиц используют замедлители роста, которые играют двойную роль. С одной стороны, они замедляют отвод восстановленного металла из раствора к частицам и тем самым способствуют росту пересыщения. С другой стороны, замедлители непосредственно ограничивают скорость увеличения размеров частиц. По этой причине выбор защитной оболочки частиц во многом является решающим с точки зрения управления их размерами.

Известно, что алкантиолы образуют на поверхности кристаллического золота плотные самоорганизованные монослои.<sup>25</sup> Однако до недавнего времени это обстоятельство не использовали при синтезе наночастиц. Только в работах<sup>26, 27</sup> алкантиолы были использованы при восстановлении золота в растворе  $\text{HAuCl}_4$  с помощью  $\text{NaBH}_4$  и было обнаружено, что в этом процессе формируются практически монодисперсные частицы. Первоначально для восстановления использовали так называемый двухфазный метод, состоящий из двух стадий.<sup>26, 27</sup> На первой стадии металлсодержащие реагенты переводили из водной фазы в органическую, к которой затем добавляли растворы ПАВ и восстановителя. В дальнейшем был разработан однофазный метод.<sup>28–34</sup> Согласно последнему в металлсодержащий раствор одновременно добавляли растворы ПАВ и восстановителя. Предполагается, что в обоих случаях идет восстановление золота до атомарного состояния, завершающееся нуклеацией атомов в нанокристаллы; при этом алкантиолы адсорбируются на их поверхности. Термодинамика процесса получения наночастиц золота с участием алкантиолов рассмотрена в работе<sup>30</sup>, в которой показано, что процесс формирования наночастиц аналогичен процессу образования капель микроэмulsionи воды в масле.

Полученные методом восстановления нанокристаллы золота, покрытые монослоем алкантиолов, состоят из металлической сердцевины, содержащей от 10 до 5000 атомов и плотной оболочки ПАВ. Практически все частицы характеризуются отчетливо выраженным плазмонным пиком в оптическом спектре поглощения. Положение пика и его ширина зависят от размера частиц и свойств адслоя.

Полагают, что монослой на наночастицах самоорганизуется так же, как на поверхностях массивных образцов. При этом размеры нанокристаллов зависят от длины алкильной цепи в алкантиоле и от соотношения содержания тиолов и золота в растворе.<sup>27, 32, 35</sup> Данные электронной микроскопии показывают, что микрокристаллы золота компактны, имеют огранку и кристаллическую структуру с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой.<sup>32</sup> Они имеют преимущественно форму октаэдра или икосаэдра. Внутренняя область микрокристаллов состоит из чистого золота, а атомы серы присутствуют на поверхности и связаны с алкильными цепями. Указанные результаты получены из данных спектроскопии и масс-спектрометрии.<sup>32, 36, 37</sup>

В работе<sup>37</sup> описан уникальный эксперимент. После получения порошка наночастиц золота, покрытых алкантиолами, его подвергли действию мощного лазерного излучения, в результате чего происходило «испарение» частиц. Поток частиц затем снова облучали светом лазера, со специальным образом подобранный длиной волны для разрыва связи атома серы с алкильной цепью. Таким путем были получены наночастицы золота с адслоем атомов серы. Возникшие

клUSTERы были изучены методом масс-спектрометрии. Расшифровка полученных масс-спектров показала, что атомы серы формируют плотные монослои на поверхности микрокристаллов золота. Этот результат полностью подтвердил предположение о формировании плотных самоорганизованных монослоев алкантиолов на поверхности наночастиц золота.

Исследование зависимости структуры адслоев алкантиолов на поверхности наночастиц от их размеров была посвящена работа<sup>38</sup>. В описанных в ней экспериментах использовали частицы размером от 1.2 до 5.2 нм. Свойства адслоя изучали методами ИК-фурье-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, смачивания и масс-спектрометрии термической десорбции. Исследовали также переход от двумерной к трехмерной упаковке молекул алкантиолов. Было установлено, что конформация алкильных цепей адсорбированных алкантиолов более упорядочена в случае более крупных наночастиц. Критический диаметр, начиная с которого меняется характер упаковки адслоя, оказался равен 4.4 нм. Для частиц большего диаметра формируется двумерный адслой, в то время как для частиц меньшего диаметра в адслое проявляются элементы трехмерной упаковки.

В последнее время при получении наночастиц золота стали использовать более сложные тиолаты,<sup>39–43</sup> поскольку усложнение структуры ПАВ может способствовать образованию самоорганизованных монослоев наночастиц (см. ниже). Совершенствуется сам метод,<sup>44</sup> что позволяет получать по одной схеме частицы разных металлов.

С применением алкантиолов синтезированы, в частности, наночастицы серебра<sup>45–50</sup> (как однофазным, так и двухфазным методами). Осуществлен также одновременный синтез наночастиц золота, серебра и платины.<sup>51</sup> В этом случае, как и в случае золота, положение плазмонного пика в оптическом спектре поглощения зависело от способа получения и структуры окружения металлических частиц.

### 3. Восстановление в микроэмulsionиях

Микроэмulsionи типа «вода в масле» (или обратные мицеллы) в последнее время все больше привлекают внимание как микрореакционные среды для получения наночастиц. Микроэмulsionи состоят из капель воды (раствора) нанометровых размеров, диспергированных в масляной (органической) фазе и стабилизованных молекулами ПАВ, распределенными по межфазной поверхности. Высокодисперсные капли воды представляют собой идеальные микропректоры для получения наночастиц, поскольку размер капель является естественным ограничителем размеров выращиваемых наночастиц.

Первоначально микроэмulsionи использовали для получения монодисперсных микрочастиц. В работе<sup>52</sup> описан синтез частиц Pt, Pd, Rh и Ir путем восстановления соответствующих солей в каплях воды. Со времени появления этой работы микроэмulsionи неоднократно использовали для получения разнообразных частиц — как индивидуальных металлов, так и их соединений.

В 90-е годы микроэмulsionи стали использовать для получения наночастиц серебра,<sup>53–55</sup> золота,<sup>53</sup> платины, кобальта,<sup>56</sup> железа.<sup>57</sup> Наночастицы получали восстановлением соответствующих солей металлов борогидридом натрия или гидразином. Уникальные возможности регулирования размеров и формы наночастиц микроэмulsionий были продемонстрированы в исследованиях<sup>58–61</sup>. Наиболее наглядно высокая эффективность микроэмulsionий при получении наночастиц заданных размеров и формы показана в работах<sup>62–67</sup>. Авторы для получения наночастиц меди использовали функциональное ПАВ — бис(2-этилгексил)сульфосукцинат меди,  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ . Это ПАВ играло двойную роль: с одной стороны,

оно служило стабилизатором капель воды, а с другой, источником ионов меди в каплях.

Для получения наночастиц микроэмulsionю капель воды, стабилизованных Cu(AOT)<sub>2</sub> и Na(AOT) в изооктане, смешивали с микроэмulsionью капель раствора борогидрида натрия, стабилизованных Na(AOT). После смешивания микроэмulsionий начинается обмен веществом между каплями и происходит восстановление меди. Из-за наличия естественных ограничений получающиеся частицы меди имеют нанометровый размер.

Размеры и форма частиц в заметной степени определяются отношением

$$w = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AOT}]}$$

в микроэмulsionии, поскольку структура последней также в значительной мере определяется этим отношением. При  $w < 4$  в микроэмulsionии присутствуют только сферические капли, размер которых пропорционален  $w$ . После восстановления меди в такой системе формируются сферические наночастицы диаметром от 1 до 12 нм, величина которых также пропорциональна  $w$ .

Дальнейшее повышение содержания воды ( $4 < w < 5.5$ ) приводит к изменению формы микрокапель: они становятся сфероидальными. Соответственно, при восстановлении меди в системе формируются наночастицы сферической формы с диаметрами 8.2 и 12 нм и частицы в форме цилиндров с диаметром 12 нм и длиной 18.5 нм. При относительном содержании воды в интервале  $5.5 < w < 11$  микроэмulsionия имеет структуру бинепрерывной фазы, и в ней формируются наночастицы-сфера с диаметрами 6.7 и 9.5 нм и наночастицы-стержни длиной 22.6 нм и диаметром 9.5 нм.

Дальнейший рост содержания воды ( $w > 11$ ) ведет к превращению микроэмulsionии в ламеллярную структуру, в которой формируются только стержни длиной от 300 до 1500 нм и диаметром от 10 до 30 нм. Как свидетельствуют данные электронной микроскопии, синтезированные в микроэмulsionиях наночастицы (включая упомянутые длинные стержни) имеют бездефектную поверхность, что свидетельствует об их высоком качестве.

Процесс восстановления наночастиц в микроэмulsionиях был изучен путем численного моделирования методом Монте-Карло.<sup>68–70</sup> Данные моделирования показали, что важную роль при формировании частиц в микроэмulsionиях играют гибкость монослоя ПАВ и концентрация ПАВ в системе. Варьируя гибкость монослоя и содержание ПАВ, можно заметным образом влиять на распределение частиц по размерам и даже получать ансамбли с бимодальным распределением наночастиц, которое, очевидно, связано с характером эволюции пересыщения атомов металла в микроэмulsionационных системах.<sup>24</sup>

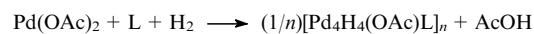
Поскольку ПАВ играют важную роль при получении наночастиц в микроэмulsionиях, в настоящее время продолжается поиск новых, в том числе и неионогенных ПАВ, которые могут быть использованы при синтезе металлических наночастиц.<sup>71</sup> Для проведения синтеза используют нетрадиционные микроэмulsionии типа капель воды в сверхкритическом диоксиде углерода.<sup>72</sup>

Учитывая сильную зависимость распределения частиц по размерам от характера обмена веществом между каплями, для синтеза наночастиц в микроэмulsionиях стали применять новые методы, исключающие этот обмен: так, в работах<sup>73, 74</sup> наночастицы серебра были получены методом радиационного восстановления. Продолжаются также исследования влияния внешних факторов, например температуры,<sup>75, 76</sup> на

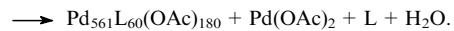
размер и форму наночастиц, образующихся в микроэмulsionиях (в цитированных работах — наночастиц золота).

#### 4. Получение наночастиц со стехиометрическим составом

Наиболее перспективным с точки зрения исследования индивидуальных свойств металлических наночастиц является метод, при использовании которого их получают в форме частиц определенного состава. Первоначально такие частицы были получены в виде кластеров металлов, содержащих менее десяти, а затем и более десяти атомов металла (краткий обзор истории получения таких соединений см. в работе<sup>77</sup>). Значительное продвижение в этом направлении было достигнуто в работах<sup>78–80</sup>, авторы которых однозначно идентифицировали кластеры палладия, содержащие (в идеальном случае) ровно 561 атом металла. Кластер имеет состав Pd<sub>561</sub>L<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub>, где L — 1,10-фенантролин или 2,2'-бипиридин, и группы OAc образуют лигандную оболочку. Кластер формируется в процессе двухстадийного синтеза,<sup>78–80</sup> включающего восстановление Pd(OAc)<sub>2</sub> водородом в растворе AcOH



с последующей обработкой высокомолекулярных кластеров кислородом



Этот кластер принадлежит к числу «магических»,<sup>†</sup> т.е. содержащих строго определенное, «магическое» число атомов металла: 13, 55, 147, 309, 561,.... Такие числа соответствуют полностью заполненным атомным слоям (оболочкам) кубооктаэдрических кластеров с ГЦК-упаковкой. К настоящему времени еще не получены кластеры с тремя заполненными оболочками,<sup>81</sup> однако синтезированы кластеры с четырьмя<sup>82</sup> (Pt<sub>309</sub>Phen<sub>5</sub>O<sub>30</sub>, Phen — *o*-фенантролин) и пятью<sup>78, 83</sup> (Pd<sub>561</sub>Phen<sub>36</sub>O<sub>200</sub>) оболочками. Установлено также наличие кластеров с семью<sup>84</sup> (Pd<sub>1415</sub>Phen<sub>54</sub>O<sub>1000</sub>) и восьмью<sup>85</sup> (Pd<sub>2057</sub>Phen<sub>38</sub>O<sub>1600</sub>) оболочками. Полученные кластеры изучали разными методами — электронной микроскопии высокого разрешения, EXAFS, спектроскопии Мессбауэра, ЯМР и др. Проведенные исследования показали, что атомы металла в них действительно образуют плотную кубическую упаковку, а расстояние между атомами металла практически совпадает с установленным для объемных образцов. Диаметр металлического ядра кластеров при этом меняется от 2.4 до 3.7 нм.

Механизм, обеспечивающий синтез по приведенной выше схеме кластеров с фиксированным числом атомов металла, до конца не выяснен. Исследования структуры предшественников кластеров на разных этапах их эволюции показали, что они имеют форму полимерной цепочки, которая в процессе термической обработки трансформируется в компактную металлическую частицу.<sup>86</sup> В случае кластера с ядром Pd<sub>561</sub> металлическая частица на последней стадии формирует ГЦК-решетку и приобретает форму икосаэдра или двойников.<sup>87–89</sup>

Методы получения и изучения кластеров с заданным числом атомов постоянно совершенствуются. Современ-

<sup>†</sup> Речь идет о «магических» числах в рамках кристаллохимической модели Маккея–Кини. См. A.L.Mackay. *Acta Crystallogr.*, **15**, 225 (1979); P.Chini. *J. Organometal. Chem.*, **200**, 37 (1980); B.K.Teo, N.J.A.Sloan. *Inorg. Chem.*, **24**, 4545 (1985).

ными методами проведены уникальные исследования термодинамических и магнитных свойств таких наночастиц. Ниже будет показано, что физические характеристики частиц «квантовых» размеров существенным образом зависят от числа содержащихся в них коллективизованных электронов.

## 5. Другие методы получения металлических наночастиц

Среди иных методов синтеза металлических наночастиц, отличных от описанных выше, отметим, довольно часто использующийся метод импульсного радиолиза в растворах.<sup>90–97</sup> Под действием рентгеновского либо ультрафиолетового излучения, или высокоэнергетических электронов происходит последовательное образование кластеров  $M_2^+$ ,  $M_3^+$ , ...,  $M_n^{x+}$  (см.<sup>98</sup>). Некоторые из них являются чрезвычайно устойчивыми. В результате в растворе накапливаются устойчивые магнические кластеры. О наличии магнических кластеров свидетельствует появление в спектрах поглощения характерных полос; вклад «немагнических» кластеров оказывается несущественным, поскольку времена их жизни довольно малы. При реализации радиолизного метода получения наночастиц также используют различного рода стабилизаторы, хотя в некоторых случаях, например для водных растворов серебра, применение стабилизаторов необязательно. Вместе с тем, в присутствии стабилизаторов наночастицы получаются с более высоким уровнем монодисперсности при меньшем их размере. В качестве стабилизаторов могут применяться полимеры.<sup>99</sup> Радиолизным методом можно получать и наночастицы смешанного состава.<sup>100, 101</sup> Соответствующая процедура осуществляется либо путем восстановления одновременно присутствующих в растворе ионов разных металлов, либо путем синтеза сначала частиц одного металла с последующим нанесением на них оболочки из другого металла,<sup>102</sup> также восстановленного методом радиолиза. Варьируя дозы облучения, можно регулировать размер и состав наночастиц. Наряду с радиационно-химическим используют и союхимическое получение частиц.<sup>103</sup>

Наночастицы металлов часто получают в присутствии полимеров.<sup>104–120</sup> Используют растворимые полимеры,<sup>104–109, 118–120</sup> блок-сополимеры<sup>115, 116</sup> или сшитые матрицы. Полимерная среда, как правило, играет роль стабилизатора частиц. Вместе с тем в случае растворов полимеров или блок-сополимеров, подвергнутых микроразделению,<sup>116</sup> они служат ограничителями размеров частиц. Степень влияния полимера на размер наночастиц зависит от длины его цепи<sup>119</sup> и от условий проведения синтеза. Синтез может осуществляться довольно сложным путем; так, в работе<sup>111</sup> для получения наночастиц использовали диоксид углерода в сверхкритическом состоянии. В работе<sup>120</sup> полимеры применяли для обеспечения высокого выхода наночастиц благородных металлов. Одновременно была решена и другая задача — перевод наночастиц в коллоидный раствор любой концентрации; при этом допускалась возможность изменения растворителя.

При синтезе наночастиц с целью придания им заданной формы и ограничения их размеров используют различного рода шаблоны. В качестве таковых применяли полимерные мембранны,<sup>121, 122</sup> позволяющие выращивать частицы цилиндрической формы, высокопористые оксидные пленки<sup>123</sup> и специальным образом подготовленные подложки,<sup>124–126</sup> что часто дает возможность получать уже готовые к использованию катализаторы или упорядоченные структуры, построенные из наночастиц. Синтез наночастиц и получение композитов на их основе иногда проводят на основе «золь-гель»-технологии,<sup>127–132</sup> или посредством выращивания частиц в биологических<sup>133, 134</sup> и жидкокристаллических<sup>135</sup> системах. Предложен также метод получения наночастиц при электрическом разряде в растворе.<sup>136</sup>

## III. Методы расчета электронных свойств наночастиц металлов

### 1. Метод функционала плотности

При расчете свойств многоэлектронных систем большое распространение получил неэмпирический метод Хартри–Фока. В нем свойства многочастичной системы определяют путем расчета орбиталей отдельных электронов, движущихся в самосогласованном поле остальных электронов и атомных ядер. Метод Хартри–Фока позволяет найти волновые функции электронов без привлечения подгоночных параметров. Основным препятствием для реализации этого метода являются вычислительные трудности: время, затрачиваемое на проведение расчета, растет как  $N^4$ , где  $N$  — число электронов в системе. По этой причине метод Хартри–Фока в основном применяют для расчета атомов, а также не очень больших молекул и кластеров.

В последние десятилетия наибольшие успехи в расчетах многоэлектронных систем были достигнуты при использовании метода функционала плотности. Время расчета этим методом с увеличением числа электронов растет гораздо медленнее, и его в настоящее время широко применяют для расчета разнообразных систем с большим числом электронов, включая многоатомные молекулы, комплексы, кластеры и конденсированные среды.

В методе функционала плотности имеется два подхода — интегральный и локальный. Первый ведет начало от оригинальной работы Хоэнберга и Кона,<sup>137</sup> а второй соответствует модификации теории, принадлежащей Кону и Шэму.<sup>138</sup> Рассмотрим эти подходы на примере системы  $N$  нерелятивистских электронов, описываемой гамильтонианом

$$H = T + V + U. \quad (1)$$

Здесь  $T$  — оператор кинетической энергии электронов

$$T = -\frac{1}{2m} \hbar^2 \sum_i \Delta_i, \quad (2)$$

$m$  — масса электрона,  $\Delta_i$  — оператор Лапласа для  $i$ -й частицы,  $V$  — оператор потенциальной энергии системы электронов во внешнем поле,  $U$  — оператор энергии электростатического отталкивания электронов.

В работе<sup>137</sup> показано, что распределение электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  однозначно определяет все основные свойства многоэлектронной системы, в том числе и ее волновые функции. При этом энергия многоэлектронной системы во внешнем поле  $v(\mathbf{r})$  является функционалом от  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + G[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3)$$

Последнее слагаемое зависит от волновой функции  $\Psi$  системы электронов, определяемой распределением их плотности

$$G[\rho(\mathbf{r})] = \int \Psi^*[\rho(\mathbf{r})] (T + U) \Psi[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (4)$$

(символ \* означает комплексное сопряжение).

Энергия минимальна для основного состояния системы:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \geq E[\rho_g(\mathbf{r})], \quad (5)$$

где  $\rho_g(\mathbf{r})$  — распределение электронной плотности в основном состоянии.

Однако фундаментальность и простота теоремы Хоэнберга и Кона, сформулированной в работе<sup>137</sup>, таят в себе скрытые трудности. Для нахождения электронной плотности и других характеристик электронной системы требуется знать явный вид функционала (3). Вместе с тем явный вид этого функционала неизвестен, и возникает необходимость в

привлечении дополнительных положений для нахождения вида  $E[\rho(\mathbf{r})]$ . Формально функционал (3) можно представить в виде

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] = & \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_0[\rho(\mathbf{r})] + \\ & + \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (6)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  — пространственные координаты.

Второе слагаемое — это кинетическая энергия невзаимодействующих электронов  $T_0$ , а третье — энергия электростатического взаимодействия между ними.

Последнее слагаемое,  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , представляет собой некоторый функционал электронной плотности, неявно зависящий от  $v(\mathbf{r})$ . Его принято называть обменно-корреляционной энергией электронного газа. Фактически равенство (6) является определением этого функционала. Соответственно одна из основных проблем метода функционала плотности состоит в определении вида функционала  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . Имеется ряд приближенных способов расчета этого функционала.<sup>139</sup>

Минимизация функционала (3) в одноэлектронном приближении приводит к системе самосогласованных уравнений (уравнения Кона — Шэма)

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_j + v(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}) - E_j \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = 0. \quad (7)$$

Здесь  $\rho(\mathbf{r})$  — плотность электронов

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (8)$$

$v_{xc}(\mathbf{r})$  — обменно-корреляционный потенциал

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (9)$$

$E_j$  — одноэлектронные уровни энергии,  $\varphi_j(\mathbf{r})$  — одноэлектронные волновые функции,  $j = 1, \dots, N$ .

Энергия основного состояния многоэлектронной системы в этом приближении дается соотношением

$$E = \sum_{j=1}^N E_j - \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (10)$$

Формально уравнения Кона — Шэма являются точными, однако существует проблема связи между  $v_{xc}(\mathbf{r})$  и электронной плотностью. В настоящее время можно считать доказанным, что потенциал  $v_{xc}(\mathbf{r})$  может быть определен однозначно, причем использование при этом одноэлектронного приближения не играет принципиальной роли.<sup>140—142</sup> Доказано также, что при использовании потенциала  $v_{xc}(\mathbf{r})$  удается точно воспроизвести распределение электронной плотности в системе<sup>143</sup> и что верхний занятый уровень изолированной системы электронов в отсутствие внешнего поля однозначно связан с потенциалом ионизации;<sup>144</sup> при этом для системы с конечным числом электронов асимптотический ход электронной плотности целиком определяется верхней занятой одноэлектронной функцией (орбиталью).

Как мы уже говорили, для применения метода функционала плотности нужно иметь хотя бы приближенный способ нахождения  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . Формально для однородного электронного газа в приближении локальной плотности

$$E_{xc} = \int \rho \epsilon_{xc} d\mathbf{r}, \quad (11)$$

где  $\epsilon_{xc}$  — локальная обменно-корреляционная энергия электронов, равная  $-9[(3/4\pi)\rho]^{1/3}$ . Для неоднородных систем были

получены локальной энергии  $\epsilon_{xc}$  в виде градиентного разложения:<sup>145—149</sup>

$$\epsilon_{xc} = g[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}), \nabla^2 \rho(\mathbf{r})]. \quad (12)$$

Предпринимались и другие попытки нахождения обменно-корреляционной энергии как функционала электронной плотности.<sup>150, 151</sup> В частности, она представлялась в виде нелокального функционала.<sup>152</sup>

## 2. Метод статистических функций

При изучении многоэлектронных систем, к которым относят и рассматриваемые в обзоре наночастицы, часто используют метод статистических функций распределения. Этот метод с успехом был использован для изучения поверхностных свойств различных квантовых объектов,<sup>153—156</sup> для исследования структуры кластеров;<sup>157</sup> с его помощью можно изучать также динамические процессы в квантовых системах.<sup>156</sup> По этой причине мы кратко изложим основные принципы метода функций распределения.

В квантовой механике роль функций распределения играет матрица плотности<sup>158</sup>  $N$  частиц  $\rho_N(t)$  ( $t$  — время). В координатном представлении матрица плотности системы является функцией координат и спиновых переменных всех частиц

$$\langle \sigma', R' | \rho_N(t) | \sigma, R \rangle = \sum_i P_i \Psi_i^*(R', \sigma') \Psi_i(R, \sigma), \quad (13)$$

где  $R$  и  $\sigma$  — наборы координат  $R = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  и спиновых переменных  $\sigma = (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ , а  $P_i$  — вероятность нахождения системы в чистом состоянии  $i$  с волновой функцией  $\Psi_i$ . С помощью матрицы плотности среднее значение любого оператора  $\hat{T}$  записывается в виде

$$\langle \hat{T} \rangle = \sum_{\sigma} \int dR \hat{T} \langle \sigma', R' | \rho_N | \sigma, R \rangle \Big|_{\substack{\sigma'=\sigma, \\ R'=R}}, \quad (14)$$

при этом оператор  $\hat{T}$  действует на «нештрихованные» переменные матрицы плотности. После действия оператора штрихованные и нештрихованные переменные полагаются равными.

Диагональные элементы матрицы плотности  $\langle \sigma, R | \rho_N | \sigma, R \rangle$  определяют вероятности распределения системы по координатам и спиновым состояниям частиц.

Матрица плотности удовлетворяет квантовому уравнению Лиувилля

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} + \hat{H}'^* \right) \langle \sigma', R' | \rho_N | \sigma, R \rangle = 0. \quad (15)$$

Здесь  $\hat{H}$  — оператор Гамильтона системы частиц, действующий на нештрихованные переменные,  $\hat{H}'$  действует на штрихованные переменные.

Для системы частиц с парным взаимодействием в отсутствие внешнего поля оператор Гамильтона имеет вид

$$\hat{H} = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j),$$

где  $\Delta_i$  — оператор Лапласа, действующий на координаты  $i$ -й частицы, а  $u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  — энергия парного взаимодействия частиц.

Вигнером<sup>159</sup> было введено специальное (смешанное) представление для матрицы плотности, в котором фигурирует распределение частиц по координатам  $R = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  и импульсам  $P = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ . Матрицы плотности в представлении Вигнера и в координатном представлении связаны соотношением

$$F(R, P, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \int d\tau [\exp(-i\tau P)] \times \\ \times \langle \sigma, R - \frac{\hbar}{2}\tau | \rho_N(t) | \sigma, R + \frac{\hbar}{2}\tau \rangle, \quad (16)$$

где  $\tau = (s \dots s)$ ,  $R - \frac{\hbar}{2}\tau = (\mathbf{r}_1 - \frac{\hbar}{2}s \dots, \mathbf{r}_N - \frac{\hbar}{2}s)$  и  $\tau P = (\mathbf{p}_1 + \dots + \mathbf{p}_N)$ .

В общем случае из смешанного представления  $F(R, P, t)$  можно получить распределения отдельно по координатам и по импульсам частиц:

$$F_R(R, t) = \int F(R, P, t) dP, \quad (17)$$

$$F_P(P, t) = \int F(R, P, t) dR.$$

С помощью матрицы плотности Вигнера среднее значение любого оператора  $\hat{T}(R, P)$ , зависящего от  $R$  и  $P$ , вычисляют по формуле

$$\langle \hat{T} \rangle = \int dR dP \hat{T}(R, P) F(R, P). \quad (18)$$

Таким образом, смешанное представление для матрицы плотности (16) сходно с обычной функцией распределения классической статистической механики, и для нахождения средних значений физических величин можно использовать ее стандартные формулы. Имеется, однако, одно принципиальное различие между классическим и квантовым описаниями: матрица плотности  $F(R, P, t)$ , в отличие от классической функции распределения частиц по координатам и импульсам, может принимать не только положительные, но и отрицательные значения. Это связано с тем, что функция  $F(R, P, t)$  не имеет четкого физического смысла, поскольку, как известно, в квантовой механике координаты и импульсы частиц не могут быть одновременно измерены. Четкий физический смысл имеют лишь функции распределения  $F_R(R, t)$  и  $F_P(P, t)$ , которые являются положительными.

Квантовое уравнение Лиувилля (15) в смешанном представлении принимает вид

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) F_{\sigma', \sigma}(P, R) = \\ = \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{i \neq j} \int d\mathbf{p}'_i d\mathbf{p}'_j \delta(\mathbf{p}'_i + \mathbf{p}'_j - \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j) \times \\ \times \exp \left\{ \frac{1}{2} [(\mathbf{p}'_i - \mathbf{p}'_j) - (\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j)] \right\} \left[ u \left( \left| \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \frac{1}{2}\hbar \right| \right) - \right. \\ \left. - u \left( \left| \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \frac{1}{2}\hbar \right| \right) \right] \times \\ \times F_{\sigma', \sigma}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{i-1}, \mathbf{p}'_i, \mathbf{p}_{i+1}, \dots, \mathbf{p}_{j-1}, \mathbf{p}'_j, \mathbf{p}_{j+1}, \dots, \mathbf{p}_N, t). \quad (19)$$

От  $N$ -частичного уравнения (19) стандартными методами статистической механики<sup>160</sup> можно перейти к цепочке зацепляющихся уравнений для одно-, двух- и многочастичных функций распределения. Так, для одночастичной функции распределения после интегрирования по координатам и спиновым переменным частиц 2, 3, ...,  $N$  имеем

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \right) F_{\sigma'_1, \sigma}(R_1, \mathbf{p}_1, t) = \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{(2\pi)^3} \left( \frac{N}{V} \right) \times \\ \times \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}'_1 \sum_{\sigma_2} \exp[i(\mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}_1)] \times \quad (20)$$

$$\times \left[ u \left( \left| \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 + \frac{1}{2}\hbar \right| \right) - u \left( \left| \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \frac{1}{2}\hbar \right| \right) \right] \times \\ \times F_{2\sigma'_1, \sigma'_2, \sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t).$$

Более громоздким оказывается уравнение для двухчастичной функции  $F_{2\sigma'_1, \sigma'_2, \sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)$ .

Возможность решения уравнения (20) связана с выбором определенной аппроксимации для двухчастичной функции распределения. Здесь мы рассмотрим простейшее приближение самосогласованного поля, когда двухчастичная функция  $F_2$  представлена в виде произведения одночастичных функций

$$F_{2\sigma'_1, \sigma'_2, \sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = F_{1\sigma'_1, \sigma_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) F_{1\sigma'_2, \sigma_2}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t). \quad (21)$$

Введем нормированную на плотность числа частиц матрицу плотности

$$f_{\sigma', \sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{N}{V} F_{1\sigma'_1, \sigma_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t). \quad (22)$$

Тогда в самосогласованном приближении уравнение (20) для стационарного случая принимает простой вид<sup>153</sup> (мы суммируем по спиновым переменным)

$$\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{r}} = \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' [\exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{p}')] f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \times \\ \times \left[ u_{\text{ef}} \left( \mathbf{r} + \frac{1}{2}\hbar \right) - u_{\text{ef}} \left( \mathbf{r} - \frac{1}{2}\hbar \right) \right], \quad (23)$$

где  $u_{\text{ef}}(\mathbf{r})$  — эффективная самосогласованная потенциальная энергия

$$u_{\text{ef}}(\mathbf{r}) = u_e(\mathbf{r}) + \int v_{\text{el}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f(\mathbf{r}', \mathbf{p}') d\mathbf{r}' d\mathbf{p}', \quad (24)$$

$u_e$  — внешний потенциал, действующий на частицы (электроны),  $v_{\text{el}}$  — энергия межэлектронного взаимодействия.

Рассмотрим границу металл–вакуум. Примем, что ось  $z$  направлена по нормали к поверхности металла, совпадающей с плоскостью  $z = 0$ , а межэлектронное взаимодействие — чисто электростатическое (без учета обмена и корреляции). В таком случае эффективный потенциал  $u_{\text{ef}}$  определяется самосогласованным уравнением Пуассона, решение которого в одномерном варианте имеет вид

$$u_{\text{ef}}(z) = 4\pi e^2 \int_{-\infty}^z d\xi q(\xi) \int_{-\infty}^{\xi} d\zeta q(\zeta), \quad (25)$$

где плотность электронов  $\rho(z)$ , входящая в выражение для плотности заряда

$$q(z) = n_+(z) - \rho(z) \quad (26)$$

определяется из решений уравнения (23), а плотность ионов  $n_+(z)$  считается заданной. Как обычно, будем считать, что плотность  $\rho(z)$  связана с функцией  $f(z, \mathbf{p})$  соотношением

$$\rho(z) = \int f(z, \mathbf{p}) d\mathbf{p}. \quad (27)$$

Поскольку значения эффективного потенциала, действующего на электроны, не зависят от координат  $x$  и  $y$ , то

$$u_{\text{ef}} \left( \mathbf{r} + \frac{1}{4}\hbar \right) = u_{\text{ef}} \left( z + \frac{1}{4}\hbar \right),$$

где  $\tau = \tau_z$ . Кроме того, функция  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  также не зависит от координат  $x$  и  $y$ . Поэтому левую и правую части равенства (23) можно проинтегрировать по переменным  $\eta_x, \eta_y, \tau_x, \tau_y, p_x$  и  $p_y$ . После интегрирования получаем

$$\frac{p}{m} \frac{\partial f(z, \mathbf{p})}{\partial z} = \frac{1}{2\pi i \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau d\eta [\exp(i(\mathbf{g} - \mathbf{p}))] f(z, \eta) \times \times \int_{z - \frac{1}{2}\gamma\hbar}^{z + \frac{1}{2}\gamma\hbar} dy \int_{-\infty}^y q(x) dx. \quad (28)$$

Здесь  $\tau = \tau_z$ ,  $\eta = \eta_z$  и  $p = p_z$ .

Решение уравнения (28) можно найти стандартными методами кинетической теории, например, используя хорошо разработанный метод моментов. В статье<sup>153</sup> показано, как из уравнения (28) можно получить уравнение для плотности электронов вблизи поверхности. Таким способом удается вывести ряд асимптотических зависимостей. Например, для плотности электронов в металле вдали от поверхности найдены осцилляции Фриделя

$$\rho(z) = n_+ + A \frac{\sin[2p_F(z + z_0)/\hbar]}{(2p_F z/\hbar)^2}, \quad (29)$$

где  $A$  — коэффициент,  $p_F$  — импульс Ферми; в вакууме при  $z \rightarrow \infty$  имеем

$$\rho(z) = B \exp\left(-\frac{z}{R_s}\right), \quad (30)$$

где  $B$  — коэффициент,  $R_s$  — характерная длина спада электронной плотности вблизи поверхности.

Сравнение результатов, полученных методом квантовых функций распределения, с результатами расчетов методом функционала плотности в том же приближении показывает,<sup>153</sup> что метод квантовых функций распределения дает более точную и детальную информацию о распределении электронной плотности в металлах. В частности он описывает осцилляции Фриделя и приводит к более крутым спадам электронной плотности вблизи поверхности металла, когда простая экспоненциальная зависимость плотности заряда от расстояния до поверхности устанавливается лишь асимптотически, что имеет ясный физический смысл.

### 3. Феноменологический метод

Многие свойства электронных систем, для которых поверхность заметно влияет на термодинамические характеристики, можно определить и более простым методом, который мы условно назовем феноменологическим. Этот метод был использован для расчета расклинивающего давления (см. ниже) в тонких пленках жидких металлов<sup>161</sup> и для нахождения химического потенциала электронов в малых частицах.<sup>162</sup> Его интересной особенностью является то обстоятельство, что в первом приближении сдвиг химического потенциала электронов определяется только отношением поверхности объекта к объему. Геометрическая форма системы и вклад квантования энергетических уровней проявляются в более высоких приближениях.<sup>161</sup>

В основе метода лежит связь между плотностью электронных состояний  $\rho(E)$  ( $E$  — энергия электронов) и функцией Грина  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  (см.<sup>163</sup>)

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)_{\mathbf{r} = \mathbf{r}'} d\mathbf{r}. \quad (31)$$

Считается, что электроны движутся в некотором самосогласованном поле. Наличие поля учитывается наличием эффективных граничных условий для волновой функции электронов или функции Грина:

$$\frac{\partial G(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}')}{\partial n} - \lambda_s G(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}') = 0. \quad (32)$$

где  $\mathbf{r}_s$  — вектор, принадлежащий поверхности частицы (или пленки),  $\mathbf{n}$  — внутренняя нормаль к поверхности,  $\lambda_s$  — параметр теории, который можно трактовать как обратную

величину толщины электронной атмосферы у поверхности металла. Чтобы найти параметр  $\lambda_s$ , необходимо решить задачу о распределении плотности электронов вблизи поверхности частицы или пленки одним из описанных выше методов.

Функция Грина находится из уравнения<sup>164</sup>

$$\Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) + k^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (33)$$

где

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} (E + i\gamma),$$

$\gamma$  — ширина энергетических уровней электронов, которая может быть связана с колебаниями решетки и с другими факторами,  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  — дельта-функция.

Метод нахождения функции Грина  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  и плотности состояний  $\rho(E)$  был предложен в работе<sup>164</sup>, в которой они были получены в виде разложения по «многократным рассеяниям» электронов поверхностью. Функция Грина определялась в виде суммы

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) + G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E). \quad (34)$$

Здесь  $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = [\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)]/4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  — функция Грина газа свободных электронов, а  $G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  — поправка к ней; поправку предлагается искать в виде потенциала простого слоя

$$G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \int_S dS_x G_0(\mathbf{r}, \mathbf{a}, E) \mu_1(\mathbf{a}, \mathbf{r}'). \quad (35)$$

Здесь  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{v}$  в последующих формулах  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{d}$  — координаты точек слоя,  $\mu_1(\mathbf{a}, \mathbf{r}')$  — функция, характеризующая этот слой. Производная потенциала простого слоя по нормали к поверхности удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial G_1^{(+)}(\mathbf{r}')}{\partial n_\beta} - \frac{\partial G_1^{(0)}(\mathbf{r}')}{\partial n_\beta} = -\frac{1}{2} \mu_1(\mathbf{r}'), \quad (36)$$

где индексы (+) и (0) у функции Грина означают, что производные соответственно вычисляются, когда  $\mathbf{r}$  стремится к поверхности с ее внутренней стороны и непосредственно на поверхности (при  $\mathbf{r} = \mathbf{b}$ ).

Из уравнений (32), (34)–(36) получается интегральное уравнение для  $\mu_1(\mathbf{a}, \mathbf{r}')$

$$\begin{aligned} \mu_1(\mathbf{b}, \mathbf{r}') + 2 \lambda_s \int_S dS_x G_0(\mathbf{b}, \mathbf{a}) \mu_1(\mathbf{b}, \mathbf{r}') &= 2 \left( \frac{\partial}{\partial n_\beta} - \lambda_s \right) G_0(\mathbf{b}, \mathbf{r}') + \\ &+ 2 \int_S dS_x \frac{\partial G_0(\mathbf{b})}{\partial n_\beta} \mu_1(\mathbf{a}, \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (37)$$

Метод решения полученного уравнения довольно прост.<sup>164</sup> Вводится поверхностная функция Грина  $\Gamma(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ , которая определяется как решение интегрального уравнения

$$\Gamma(\mathbf{b}, \mathbf{c}) + 2 \lambda_s \int_S dS_x G_0(\mathbf{b}, \mathbf{a}) \Gamma(\mathbf{a}, \mathbf{c}) = \delta(\mathbf{b} - \mathbf{c}). \quad (38)$$

Умножая уравнение (37) на  $\Gamma(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  и интегрируя по  $S_\beta$  получаем уравнение для  $\mu_1(\mathbf{a}, \mathbf{r}')$  в следующей форме:

$$\begin{aligned} \mu_1(\mathbf{b}, \mathbf{r}') &= 2 \int_S dS_\beta \left( \frac{\partial}{\partial n_\beta} - \lambda_s \right) G_0(\mathbf{b}, \mathbf{r}') + \\ &+ 2 \int_S dS_\beta \int_S dS_\gamma \Gamma(\mathbf{b}) \frac{\partial G_0(\mathbf{b})}{\partial n_\beta} \mu_1(\mathbf{a}, \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (39)$$

Это уравнение решают методом итераций, причем для достаточно гладких поверхностей итерационный процесс быстро сходится.<sup>164</sup> В результате получают ряд

$$\begin{aligned} \mu_1(b, r') = & 2 \int_S dS_\beta \left( \frac{\partial}{\partial n_\beta} - \lambda_s \right) G_0(r') + \\ & + 4 \int_S dS_\delta \int_S dS_\gamma \Gamma \left( \frac{\partial G_0(\lambda)}{\partial n_\delta} \Gamma \left( \frac{\partial}{\partial n_\beta} - \lambda_s \right) G_0(r') + \dots \right) \end{aligned} \quad (40)$$

причем при постоянном значении  $\lambda_s$  легко находится фурьеобраз ( $p$ -переменная) функции  $\Gamma(a, b)$ :

$$\hat{\Gamma}(p) = \frac{\sqrt{p^2 - k^2}}{\lambda_s + \sqrt{p^2 - k^2}}, \quad (41)$$

что позволяет вычислить все члены ряда в разложении (40).

После нахождения функции Грина  $G(r, r', E)$  и плотности состояния  $\rho(E)$  можно определить все термодинамические характеристики электронов в малых частицах и пленках.

#### 4. Статистика электронных уровней в малых частицах

Еще один метод определения характеристик электронов в малых частицах основан на анализе распределения их энергетических уровней. Форма наночастиц никогда не бывает идеально сферической. Все методы получения наночастиц предполагают наличие на их поверхности посторонних примесей. Распределение примесей по поверхности частиц также не является идеальным. В результате расчет энергетических уровней с точностью, существенно меньшей, чем расстояние между уровнями, оказывается невозможным. Впервые на это обратил внимание Кубо.<sup>165</sup> Он предложил считать энергетические уровни распределенными случайно с заданным средним расстоянием между ними

$$\Delta_m \approx \frac{E_F}{N},$$

где  $E_F$  — энергия Ферми электронов в частице, а  $N$  — их число. Предположению Кубо отвечает пуассоновская плотность вероятности для расстояния  $\Delta$  между соседними уровнями:

$$P(\Delta) = \frac{1}{\Delta_m} \exp \left( -\frac{\Delta}{\Delta_m} \right). \quad (42)$$

С использованием этой плотности вероятности Кубо рассчитал теплоемкость и магнитную восприимчивость малых частиц.

Позже Горьков и Элиашберг<sup>166</sup> указали на ошибочность результатов Кубо. Свой вывод они основывали на данных исследований Вигнера,<sup>167, 168</sup> в которых рассматривалась статистика энергетических уровней в ядрах и было показано наличие корреляций между ними. В статьях<sup>169–171</sup> результатам Вигнера было дано математическое обоснование и установлен характер корреляций между уровнями энергии.

В работах<sup>169, 170</sup> показано, что по типу преобразований, оставляющих инвариантным гамильтониан системы частиц, можно выделить три ансамбля, каждый из которых характеризуется своей статистикой распределения уровней: 1) ортогональный ансамбль — для систем с целым спином, инвариантных относительно инверсии времени и пространственных координат; 2) симплектический ансамбль — для инвариантных относительно инверсии времени случайных взаимодействий частиц при полуцелом спине системы; 3) унитарный ансамбль — для систем, не инвариантных по отношению к обращению времени.

Ортогональный ансамбль реализуется при наличии слабого внешнего магнитного поля или слабого либо сильного спин-орбитального взаимодействия при четном числе электронов в частице. Симплектический ансамбль соответствует сильному спин-орбитальному взаимодействию, способному смешивать уровни, отвечающие различным спинам системы; при этом число электронов в частице должно быть нечетным.

Унитарный ансамбль описывает системы, находящиеся в сильном магнитном поле.

Нормированное распределение  $N$  упорядоченных энергетических уровней для любого из трех ансамблей определяется выражением<sup>172</sup>

$$W_\beta(E_1, E_2, \dots, E_N) = C_\beta \exp \left( -\frac{\beta}{2} \sum_i E_i^2 \right) \prod_{j < k} |E_j - E_k|^\beta, \quad (43)$$

где  $C_\beta$  — нормировочный множитель,

$$\int \dots \int W_\beta dE_1 \dots dE_N = 1, \quad (44)$$

а параметр  $\beta = 1, 2$  и  $4$  для ортогонального, унитарного и симплектического ансамблей соответственно.

Физические свойства малых частиц зависят от распределения электронных уровней энергии, расположенных непосредственно около уровня Ферми. Распределение этих уровней находят в пределе  $N \rightarrow \infty$  путем интегрирования по большому числу уровней (за исключением расположенных в средней части энергетического спектра)

$$\begin{aligned} P_\beta(E_1 \dots E_{i+n}) = & \\ = & \lim_{N \rightarrow \infty} \int \dots \int W_\beta(E_1 \dots E_N) dE_1 \dots dE_{i-1} dE_{i+n+1} \dots dE_N. \end{aligned} \quad (45)$$

В средней части спектра абсолютное положение уровня не играет роли и важным является лишь распределение разностей между уровнями

$$\Delta_1 = E_{i+1} - E_i, \Delta_2 = E_{i+2} - E_{i+1} \dots \Delta_n = E_{i+n} - E_{i+n-1}. \quad (46)$$

При этом роль распределений<sup>173</sup>  $P_0(\Delta)$ ,  $P_1(\Delta_1, \Delta_2)$ ,  $P_2(\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3)$ , ... последовательно убывает, поскольку использование более высоких приближений при расчете термодинамических свойств приводит лишь к уточнению расчетов, выполненных в первом приближении. Ниже мы ограничимся рассмотрением первого приближения. Для него плотность распределения уровней в трех указанных ансамблях при малых  $\Delta$  задается соответственно выражениями

$$\begin{aligned} P_{\text{ort}}(\Delta) &= \frac{1}{2} \pi \frac{\Delta}{\Delta_m} \exp \left[ -\frac{1}{4} \pi \left( \frac{\Delta}{\Delta_m} \right)^2 \right], \\ P_{\text{sym}}(\Delta) &= \left( \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \right)^6 \left( \frac{\Delta}{\Delta_m} \right)^4 \exp \left[ -\frac{69}{9\pi} \left( \frac{\Delta}{\Delta_m} \right)^2 \right], \\ P_{\text{un}}(\Delta) &= \frac{32}{\pi^2} \left( \frac{\Delta}{\Delta_m} \right)^4 \exp \left[ -\frac{4}{\pi} \left( \frac{\Delta}{\Delta_m} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (47)$$

Соответствующие зависимости представлены на рис. 1, где показана также плотность вероятностей для закона Пуассона. Видно существенное отличие реальных законов распределения от закона Пуассона, которое заключается в

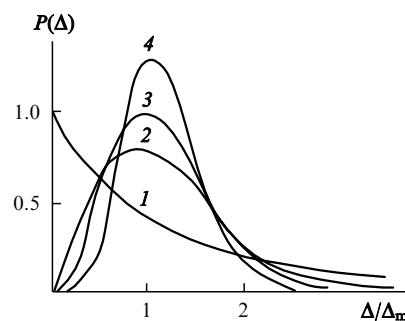


Рис. 1. Плотности вероятностей для расстояний между уровнями по пуассоновскому (1), ортогональному (2), унитарному (3), симплектическому (4) ансамблям.

том, что плотность распределения уровней для реальных систем стремится к нулю при  $\Delta \rightarrow 0$ . Это означает, что в малых частицах вероятность найти близко расположенные уровни чрезвычайно мала, как говорят, уровни «отталкиваются». Отталкивание энергетических уровней радикальным образом меняет термодинамические свойства малых частиц при низких температурах.

## IV. Электронные и термодинамические свойства малых металлических частиц и тонких пленок

### 1. Электронная структура малых частиц

Как отмечалось выше, для расчета электронной структуры кластеров и малых частиц наиболее часто применяют метод функционала плотности (см. обзоры<sup>174–176</sup>), причем уже для кластеров из нескольких атомов (даже в отсутствие лигандных оболочек) используют различного рода приближения. Наиболее известным приближением является модель желе, согласно которой кластер представляют в виде двух подсистем — равномерно распределенного по объему положительного заряда, моделирующего ионный остов кластера, и делокализованных электронов.

Проведенные в рамках этой модели расчеты позволили объяснить оболочечный характер электронной структуры кластеров атомов одновалентных металлов. Для сферических «голых» кластеров одноэлектронные уровни энергии отвечают модели сферически симметричной потенциальной ямы и образуют последовательность состояний  $1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p$  и т.д. В силу сферической симметрии энергетические состояния электронов вырождены и кратность вырождения (с учетом спина электронов) равна  $2(2l+1)$ . Отсюда легко найти числа электронов, необходимые для полного заполнения оболочек. Эти числа равны 2, 8, 18, 20, 34, 40 и т.д. Такой последовательности заполнения оболочек соответствуют локальные экстремумы потенциалов ионизации кластеров одновалентных металлов<sup>175</sup> (рис. 2), хотя модель желе для сферически симметричного остова не воспроизводит зависимость потенциала ионизации кластера от его размеров. С ее помощью не удается воспроизвести также спектр масс наиболее устойчивых кластеров, отвечающих так называемым магическим числам. Отметим, что кластеры с замкнутыми электронными оболочками, как показано в работе<sup>176</sup>, являются сферически симметричными. Неадекватность сферической модели для кластеров с незамкнутыми оболочками связана с отклонением формы этих кластеров от сферической. Были проведены расчеты,<sup>177, 178</sup> в которых искажение действующего на электроны центрального поля для кластеров с частично заполненными электронными оболочками учитывалось в модели желе посредством замены сферической формы кластера на сфероидальную. Рассчитанные характеристики кластеров, например натрия, такие как полная энергия, поляризуемость, потенциал ионизации, имеют более сложную зависимость от размеров системы, чем для

сферической модели, и лучше согласуются с экспериментальными данными.

Одна из возможных причин потери сферической формы частицами с незаполненными электронными оболочками была установлена в работе<sup>179</sup>. Она аналогична эффекту Яна–Теллера:<sup>158</sup> вследствие сильного вырождения квантовых уровней электронов по орбитальному числу  $l$  энергия электронов в частицах почти сферической формы становится неаналитической функцией площади поверхности кластера  $S$ . Изменение площади поверхности при деформации сферической частицы, с одной стороны, ведет к увеличению ее поверхностной энергии, а с другой стороны — к снижению энергии электронов из-за расщепления верхнего электронного уровня  $E_{nl}$  ( $n$  — главное квантовое число). Результатирующее изменение энергии определяется формулой<sup>179</sup>

$$\delta E = \gamma \delta S - g(n, l, m_0)(\delta S)^{1/2},$$

где  $g(n, l, m_0) > 0$  — функция главного и орбитального квантовых чисел и числа электронов  $m_0$  на внешней оболочке, а  $\delta S$  — изменение поверхности частицы при деформации. Минимизация энергии кластера определяет величину равновесной деформации. Оценка, проведенная для кластеров цезия, показала, что в случае кластеров размером 5 нм значение относительной деформации достигает 10%. Этот же эффект определяет размерные осцилляции формы частицы.

Возможность перестройки ионного остова (а не только изменения формы частицы) также существенно оказывается на характеристиках кластеров. В работах<sup>180, 181</sup> для расчета кластеров была использована предложенная авторами оптимизированная модель желе. В ней распределение положительного заряда в желе исходно считалось неизвестным и определялось из условия минимума полной энергии. При этом учитывалась возможность перестройки как электронного энергетического спектра, так и ионного остова. Проведенные расчеты показали, что в объеме кластера происходит формирование внутренней структуры желеобразной сердцевины, и положительный заряд оказывается неравномерно распределенным в пространстве. В результате возникают области максимумов и минимумов плотности желе, соответствующие равновесным положениям ионов в решете многоатомного кластера. Электронные уровни также перестраиваются, причем наиболее сильно этот эффект проявляется для кластеров с заполненными оболочками. Воспроизводятся и магические числа, отвечающие наиболее устойчивым электронным конфигурациям кластеров с заполненными оболочками. Например, при  $N = 40$  получается конфигурация  $1s^2 1p^6 1d^10 2s^2 1f^{14} 2p^6$ . Разность энергий для оптимизированной и неоптимизированной моделей кластера составляет 0.1 эВ на атом и остается примерно постоянной для кластеров разных размеров. Зависимость среднего радиуса кластера от числа атомов при переходе от неоптимизированной модели к оптимизированной также существенно изменяется: эта зависимость становится немонотонной, и на соответствующей кривой появляются локальные минимумы при  $N = 8, 20, 40, 58$  и т.д., то есть кластеры с заполненными оболочками имеют более компактную структуру.

Метод функционала плотности, в том числе и применительно к кластерам, легко обобщается на случай ненулевых температур.<sup>182–185</sup> При отличной от нуля температуре уравнение (8) приобретает вид

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^2 f(E_i - \mu). \quad (48)$$

Здесь

$$f(E_i - \mu) = \left( 1 + \exp \frac{E_i - \mu}{kT} \right)^{-1}, \quad (49)$$

$\mu$  — химический потенциал,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура, функция  $f(E_i - \mu)$  должна удовлетворять условию

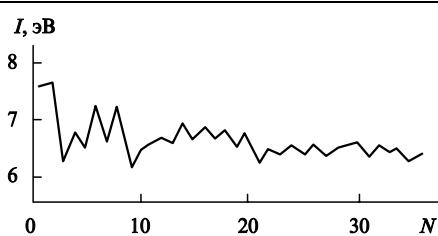


Рис. 2. Зависимость потенциала ионизации ( $I$ ) от числа ( $N$ ) атомов в кластере серебра.<sup>175</sup>

$$\sum_i f(E_i - \mu) = N, \quad (50)$$

где суммирование проводится по всем одноэлектронным состояниям.

При конечных температурах с помощью уравнений (37)–(39) и (48)–(50) можно найти одноэлектронный энергетический спектр системы (например, кластера), распределение электронной плотности в ней, а также химический потенциал и числа заполнения электронных состояний.

Влияние температуры существенно сказывается на строении кластеров. Функция распределения уровней, расположенных вблизи  $\mu$ , заметно изменяется уже при достаточно малых температурах: она уменьшается для высших заполненных уровней и становится отличной от нуля для уровней, расположенных выше  $\mu$ . Авторы работы<sup>186</sup> рассчитали температурное изменение чисел заполнения 3d-, 4s- и 1k-уровней кластера Na<sub>196</sub>, ближайших к уровню химического потенциала. Было показано, что переход электронов на более высокие уровни начинается уже при значениях температур, существенно (в несколько раз) меньших значений, отвечающих разности энергий уровней. Более того, при  $T = 300$  К степень заполнения уровня 1k, лежащего выше уровня 4s, оказывается больше, чем 4s-уровня. Так же сложно меняется и химический потенциал в зависимости от температуры. В кластерах с  $N = 18$  химический потенциал увеличивается, а в кластерах  $N = 40$ , напротив, уменьшается с ростом температуры. Сложная температурная зависимость химического потенциала обусловлена тем, что она определяется орбитальными квантовыми числами энергетических уровней, между которыми происходит перераспределение электронов.<sup>186</sup>

Для конечных температур по сравнению с  $T = 0$  К возрастает роль несферичности кластеров. В этом случае потеря сферической формы возможна не только за счет деформации электронных оболочек, но и за счет тепловых возбуждений ионного остова. Соответствующие расчеты, однако, связаны со значительными вычислительными трудностями и еще не проведены.

## 2. Термодинамика электронов в малых частицах

Термодинамика электронов в малых частицах достаточно подробно изучена в работе<sup>173</sup>, в которой для различных ансамблей были рассчитаны теплоемкость и магнитная восприимчивость частиц. Оказалось, что термодинамические характеристики частиц зависят от числа электронов в них. Результаты стандартных расчетов с учетом статистики уровней приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что эффект «отталкивания» уровней энергии приводит к качественному изменению температурного хода теплоемкости малых частиц. Вместо линейной зависимости, характерной для массивных образцов,<sup>187</sup> наблюдается нелинейная зависимость, коррелирующая со степенью отталкивания уровней. Усиление зависимости теплоемкости от температуры при малых значениях  $T$  связано с уменьшением вероятности близкого расположения уровней: чем меньше число близких уровней, тем меньше электронов способно переходить на более высокие уровни при термическом возбуждении и тем меньше теплоемкость.

Различие в теплоемкостях частиц с четным и нечетным числом электронов не так заметно, как различие магнитных восприимчивостей. Для четного числа электронов магнитная восприимчивость стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$  для ортогонального и симплектического ансамблей, что объясняют спариванием электронов на разделенных уровнях. В случае пуассоновского ансамбля уровни не отталкиваются и с конечной вероятностью могут находиться достаточно близко; это приводит к температурно независимой магнитной восприимчивости. Для систем с нечетным числом элек-

**Таблица 1.** Теплоемкость и магнитная восприимчивость частиц в различных ансамблях.

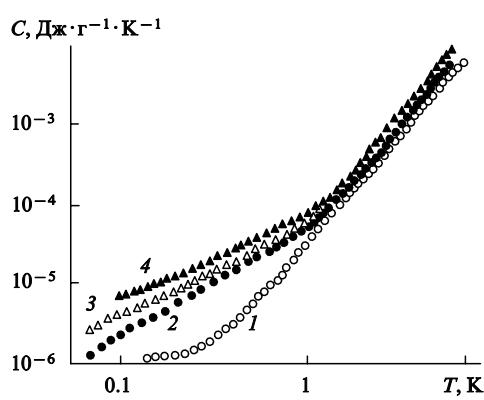
Ансамбль	$N$ четное	$N$ нечетное
Теплоемкость (в единицах $k$ )		
Пуассоновский	$5.02(kT/\Delta_m)$	$3.29(kT/\Delta_m)$
Ортогональный	$3.02 \cdot 10(kT/\Delta_m)^2$	$1.78 \cdot 10(kT/\Delta_m)^2$
Симплектический	$3.18 \cdot 10^4(kT/\Delta_m)^5$	$1.64 \cdot 10^4(kT/\Delta_m)^5$
Унитарный	$5.88 \cdot 10^2(kT/\Delta_m)^3$	$5.88 \cdot 10^2(kT/\Delta_m)^3$
Магнитная восприимчивость		
Пуассоновский	$3.04\left(\frac{1}{2}g\mu_B\right)^2/\Delta_m$	—
Ортогональный	$7.63\left(\frac{1}{2}g\mu_B\right)^2 kT/(\Delta_m)^2$	$\left(\frac{1}{2}g\mu_B\right)^2/kT$
Симплектический	$2.02 \cdot 10^3\left(\frac{1}{2}g\mu_B\right)^2 (kT/\Delta_m)^4/\Delta_m$	—

**Примечание.** Общепринятые обозначения:  $g$  — гиромагнитное отношение,  $\Delta_m$  — среднее расстояние между электронными уровнями.

ронов магнитная восприимчивость для всех ансамблей, напротив, стремится к бесконечности. Такой ход восприимчивости обусловлен наличием на верхнем уровне неспаренного электрона, который и определяет резкое возрастание восприимчивости при понижении температуры.

Указанный ход температурных зависимостей магнитной восприимчивости и теплоемкости до недавнего времени не мог быть проверен прямым экспериментом из-за присутствия в полученных системах частиц как с четным, так и с нечетным числом электронов. В результате в экспериментах наблюдались только усредненные по ансамблю характеристики. Следует, правда, отметить, что магнитная восприимчивость частиц с четным и нечетным числами электронов была измерена<sup>3,4</sup> в экспериментах ЯМР: по сдвигу Найта можно установить температурный ход восприимчивости частиц с разным числом электронов, даже если они одновременно присутствуют в системе.

В последнее время снова появился значительный интерес к изучению теплоемкости и магнитной восприимчивости малых частиц, что обусловлено указанной выше возможностью получать металлические наночастицы практически с определенным числом атомов по методу, развитому в работах<sup>78–89</sup>. Успехи в синтезе наночастиц позволили экспериментальным путем проверить корректность теории их термодинамических свойств. Эксперименты такого рода описаны в работах<sup>188,189</sup>, авторы которых провели детальные исследования термодинамических характеристик частиц



**Рис. 3.** Температурная зависимость удельной теплоемкости ( $C$ ) для кластеров палладия с пятью (1), семью (2), восьмью (3) атомными оболочками, а также кластеров, содержащих более  $10^5$  атомов (4).<sup>189</sup>

с различным числом атомов (и, соответственно, электронов). Использовали кластеры палладия с числом атомов 561, 1415, 1740, 2057 и более крупные кластеры, изолированные в образцах друг от друга лигандными оболочками. Изучали зависимость электронной теплоемкости и магнитной восприимчивости металлических частиц от их размеров и температуры в диапазоне от 0.05 до 10 К, в котором должны проявляться эффекты квантования движения электронов.

На рис. 3 приведены температурные зависимости удельной теплоемкости ( $C$ ) наночастиц различного размера, а также массивных образцов, и видно, что при  $T < 2$  К наблюдается различие зависимостей для наночастиц разных размеров. Отклонение от данных для массивных образцов увеличивается с уменьшением размеров частиц. Результаты обработки данных эксперимента путем нормирования полученных зависимостей на характеристики частиц различного размера представлены на рис. 4. Здесь же приведена теоретическая зависимость  $C(T)$  для ортогонального ансамбля. Из рисунка видно, что теория надежно воспроизводит экспериментальные данные, которые однозначно указывают на квантование электронных уровней в малых частицах.

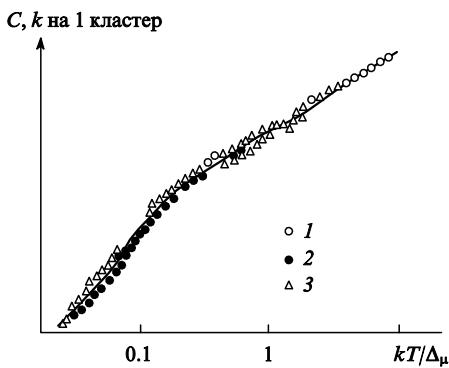


Рис. 4. Нормированные зависимости удельной теплоемкости от температуры для частиц разного размера.<sup>189</sup>  
Сплошная кривая — расчет для ортогонального ансамбля.

Хорошее согласие результатов теоретических и экспериментальных исследований получено и при измерении магнитной восприимчивости частиц (рис. 5). Указанные эксперименты по существу являются первыми, в которых квантовая природа электронов в малых частицах была продемонстрирована явным образом.

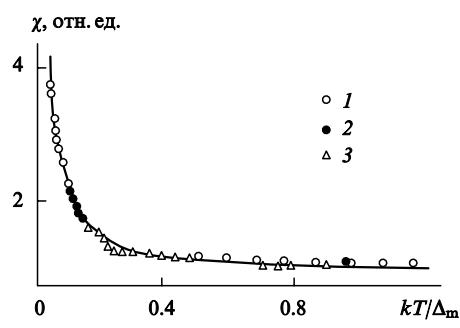


Рис. 5. Нормированные температурные зависимости магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) для наночастиц с пятью (1), семью (2) и восьмью (3) атомными оболочками.<sup>189</sup>

Сплошная кривая — расчет для ортогонального ансамбля при соотношении числа частиц с четным и нечетным числом электронов 50 : 50%.

### 3. Расклинивающее давление в жидких металлических пленках

Устойчивость свободных жидких пленок обусловлена положительным расклинивающим давлением  $\Pi(H)$ ,<sup>190</sup> препятствующим уменьшению их толщины  $H$ . Расклинивающее давление  $\Pi(H)$  представляет собой разность между нормальным к поверхности давлением в пленке и давлением в контактирующей с пленкой объемной фазе.<sup>190</sup> Разность давлений возникает как результат действия поверхностных сил и появляется при перекрытии граничных слоев обеих фаз.

Принято считать,<sup>190</sup> что расклинивающее давление в однокомпонентных системах всегда отрицательно, поэтому свободные пленки чистых веществ не могут быть устойчивыми. Однако в работах<sup>61, 191–193</sup> было показано, что в случае пленок жидких металлов это правило может быть нарушено. Появление положительной составляющей расклинивающего давления связано с квантованием движения электронов в тонких пленках. Физическая природа этой составляющей расклинивающего давления довольно проста. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, компонента импульса электронов по нормали к поверхности, не может быть меньше, чем  $\hbar/H$ . В результате минимально возможная энергия электронов в пленке равна  $\hbar^2/2mH^2$ . Даже при непрерывном спектре энергий электронов это ограничение приводит к тому, что энергии всех электронов в пленке в силу их вырождения увеличиваются примерно на эту же величину. Таким образом, изменение плотности полной энергии электронов

$$\Delta E \sim \frac{N\hbar^2}{2mH^2V},$$

где  $N$  — число электронов в пленке,  $V$  — ее объем. Давление вырожденного электронного газа пропорционально плотности энергии. В результате давление электронов в тонких пленках увеличивается по сравнению с давлением в объеме на величину

$$\Pi(H) \sim \frac{N\hbar^2}{2mH^2V}.$$

Расчет электронной составляющей расклинивающего давления в тонких пленках был проведен двумя способами;<sup>161, 192, 193</sup> в первом использовали модель потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками, а во втором — рассмотренную выше феноменологическую модель, в которой задавалось значение производной волновой функции электронов на поверхности пленки. В первом случае найдено, что пленка должна быть абсолютно устойчивой, а во втором — устойчивость пленки определялась природой окружающей пленку среды. Рассмотрим результаты исследований<sup>161, 193</sup>. Согласно этим работам

$$\Pi(H) = E_{0F} \frac{N}{V} R^2 \times \left[ \chi_s(\lambda_s) + \frac{2}{R} \exp\left(-\frac{\gamma}{\sqrt{E_{0F}}}\right) \sin\left(2\sqrt{\frac{2mE_{0F}}{\hbar^2}}H + \varphi_0\right) \right], \quad (51)$$

где  $E_{0F}$  — энергия Ферми для объемного образца,

$$R = \frac{1}{H} \left( \frac{V}{3\pi^2 N} \right)^{1/3},$$

$\gamma$  — величина, характеризующая ширину электронных уровней,<sup>173</sup> а  $\chi_s(\lambda_s)$ ,  $\varphi_0$  — некоторые функции параметра  $\lambda$ , входящего в граничные условия. При значении  $\lambda$ , отвечающем потенциальной яме с бесконечно высокими стенками, выражение (51) для  $\Pi(H)$  переходит в формулу, полученную в

работе<sup>192</sup>. Функция  $\chi$  может быть как положительной, так и отрицательной, и ее знак определяет знак расклинивающего давления. Роль последнего слагаемого в выражении (51) несущественна для решения проблемы устойчивости пленок, поскольку оно представляет собой быстро осциллирующую величину. Это слагаемое обусловлено дискретностью уровней электронов в тонкой пленке.

Поясним природу смены знака расклинивающего давления в тонкой пленке при изменении параметра  $\lambda_s$ , который характеризует поведение волновой функции электрона и, следовательно, электронной плотности у геометрической поверхности пленки. Фактически  $\lambda_s$  указывает, как далеко электронам «разрешено» выходить во внешнюю среду. Если электроны легко выходят за пределы геометрических поверхностей пленки, их эффективная плотность в пленке уменьшается. Снижение эффективной плотности уменьшает энергию Ферми и, как следствие, давление электронов в пленке. Таким образом, указанный выше эффект квантования, обеспечивающий положительное расклинивающее давление, может быть скомпенсирован уменьшением электронной плотности. Из сказанного следует, что устойчивость жидких металлических пленок в значительной степени определяется природой окружающей среды.

Эксперименты подтверждают этот вывод. Например, в работах<sup>194, 195</sup> исследовали устойчивость пленок ртути, граничащих с различными органическими жидкостями. Было установлено, что пленки ртути в октане существуют бесконечно долго, тогда как время жизни пленок в декане не превышает 1 мин, а в толуоле оно составляет  $\sim 1$  с.

## V. Оптические свойства малых частиц

Нанометровые частицы имеют уникальные оптические свойства, которые используются как в научных, так и в практических целях. Оптические характеристики таких частиц определяют обычными спектроскопическими методами;<sup>3, 196</sup> поэтому подавляющее число работ, посвященных тому или иному методу получения наночастиц, содержат разделы, в которых рассмотрены спектры поглощения. Оптические спектры дают фундаментальную информацию об электронной структуре малых металлических частиц. В частности, их изучение позволяет проследить изменение электронных свойств при переходе от массивных образцов к малым кластерам.

В практическом плане уникальные оптические свойства малых частиц используют для создания оптических фильтров, меток биомакромолекул, обратимых фоточувствительных монохромных стекол и оптических переключателей, оптических ловушек, а также для поверхностного усиления спектров комбинационного рассеяния света.

Спектры поглощения малых металлических частиц характеризуются интенсивной широкой полосой, отсутствующей у массивных образцов. Эта полоса связана с коллективным возбуждением электронов проводимости (поверхностными плазмонами) и ее наличие в области видимого спектра приводит к уникальной цветовой гамме разбавленных коллоидных дисперсий частиц благородных, щелочноземельных и редкоземельных металлов.

Природа плазмонного поглощения довольно проста. Под действием электрического поля падающего излучения электроны проводимости в частице смещаются относительно положительно заряженного ионного остова. Это смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов согласовано по фазе. В результате смещения электронов возникает сила, стремящаяся возвратить электроны в положение равновесия. Величина возвращающей силы пропорциональна величине смещения, как для типичного осциллятора, поэтому можно говорить о наличии собственной частоты коллективных колебаний электронов в частице. При совпадении собственной частоты колебаний

электронов и частоты внешнего поля должен наблюдаться резонансный эффект, связанный с возбуждением собственных колебаний электронов. В соответствии с симметрией пространственного распределения заряда резонансное коллективное движение электронов может быть представлено в виде бесконечного набора отдельных мод — дипольной, квадрупольной и т.д. Описание коллективного движения электронов в рамках квантовой механики приводит к понятию элементарных возбуждений — плазмонов, обладающих энергией  $\hbar\omega_0$ , где  $\omega_0$  — собственная частота коллективных колебаний. Время жизни плазмонов мало — около десятка фемтосекунд.

Оптические свойства наночастиц, хотя и определяются квантовыми эффектами, хорошо воспроизводятся в рамках теории Ми,<sup>3, 196</sup> рассматривающей оптические свойства сферических металлических частиц в диэлектрических матрицах на основе классической электродинамики. Отклик частицы описывается с помощью уравнений Максвелла и соответствующих граничных условий. В рамках теории Ми также возникает оптический резонанс (резонанс Ми), связанный с коллективным возбуждением плазмы электронов. Свойства вещества частицы в явном виде не входят в теорию Ми; предполагается, что они могут быть описаны с помощью комплексной диэлектрической проницаемости, как в случае объемных твердых тел.

Профиль полосы поглощения в области резонанса Ми для наночастиц имеет форму кривой Лоренца и характеризуется положением пика  $\hbar\omega_0$  и его шириной. Для частиц с размером много меньшим длины волны излучения резонансная частота описывается выражением<sup>196</sup>

$$\omega_0 = \left( \frac{n e^2}{\varepsilon_0 m_e} \right)^{1/2} (2\varepsilon_m + 1 + \chi_{1i})^{-1/2}, \quad (52)$$

где  $n$  — плотность электронов,  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная,  $m_e$  — эффективная масса электронов проводимости,  $\varepsilon_m$  — действительная часть диэлектрической проницаемости среды, а  $\chi_{1i}$  — ее компонента, связанная с межзонными переходами в частице.

Как видно из уравнения (52), положение резонанса зависит не только от параметров электронов проводимости, но и от межзонных переходов и электронно-дырочных возбуждений.

Ширина резонанса определяется соотношением<sup>196</sup>

$$\Gamma_{r0} = 2\varepsilon_2(\omega) \left[ \left( \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \omega} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \omega} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (53)$$

где  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  — соответственно действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости частицы,  $\omega$  — текущая частота излучения.

Согласно теории Ми, начиная с некоторого размера частиц (примерно одна десятая длины волны излучения), положение и ширина полосы поглощения перестают зависеть от размера частиц. Однако в экспериментах установлено наличие сильного сдвига резонанса и уширения полосы с уменьшением размеров частиц.

Соответствующие теоретические модели рассмотрены в работе<sup>197</sup>. Основной вклад в зависимость положения пика от размеров частиц вносят изменения средней плотности электронов в частицах, эффективной массы электронов и восприимчивости, связанной с межзонными переходами. Однако для типичных значений этих величин размерные поправки, как правило, слишком малы. Поэтому было предположено, что для малых частиц существенную роль должны играть столкновения электронов с поверхностью частиц (длина свободного пробега в золоте составляет 20 нм). Эта гипотеза позволила объяснить спектры относительно больших частиц ( $> 3$  нм для золота), но оказалась непригодной для частиц меньшего размера. Ясно, что классические представления о свободных электронах теряют силу для малых

частиц и необходимо принимать во внимание квантовые размерные эффекты. Тем не менее до сих пор не удалось однозначно идентифицировать проявления этих эффектов в оптических свойствах малых частиц, хотя они наблюдаются в других свойствах<sup>175, 176</sup> и проявляются, в частности, в изменении проводимости одиночных частиц.<sup>198, 199</sup> Возможно, что это связано с использованием в экспериментах ансамблей частиц, имеющих различные размеры и формы.

Попытка преодолеть эту трудность была предпринята авторами работы<sup>200</sup>, в которой исследовали спектры нанокристаллов золота, стабилизованных н-алкилтиолатами в толуоле. Размеры металлических частиц варьировали от 1.4 до 3.2 нм (от 70 до 800 атомов Au), для этого применяли специальные методы выделения узких фракций частиц. Была отмечена слабая зависимость спектра поглощения от длины алкильной цепи стабилизатора и установлено, что характерная полоса (2.4 эВ) уширивается с уменьшением размеров частиц и практически исчезает для частиц размером 2 нм. При этом выявлена полоса, отвечающая резонансным переходам (1.7 эВ) и продемонстрировано наличие ступенчатых структур в спектре поглощения малых кластеров (с размерами, меньшими 2 нм). Эта особенность спектра приписана квантовым размерным эффектам, связанным с переходами электронов из зоны проводимости на дискретные уровни, расположенные выше уровня Ферми.

Отметим в связи с этим, что ранее<sup>201</sup> также высказывалось предположение об изменении оптических констант золота для частиц размером 3 нм. Можно ожидать, что размер 2 нм для пассивированных тиолатами частиц является промежуточным при переходе от сплошной к атомарной структуре. Переход к металлическому состоянию наночастиц особенно отчетливо проявляется при регистрации спектров поглощения (см., например,<sup>202, 203</sup>).

Для ширины полосы плазмонного поглощения наночастиц, описываемого континуальной моделью, получено выражение<sup>197</sup>

$$\Gamma_r = \Gamma_{r0} + \frac{2\omega_0^2}{\omega^3} v_F \left[ \left( \frac{\partial \epsilon_1}{\partial \omega} \right)^2 + \left( \frac{\partial \epsilon_2}{\partial \omega} \right)^2 \right]^{-1/2} \frac{A}{R}, \quad (54)$$

где  $v_F$  — фермиевская скорость электронов,  $A$  — постоянная,  $R$  — радиус частицы.

Соответствующая зависимость ширины полосы поглощения от размеров частиц экспериментально подтверждена в работе<sup>204</sup>. Значение постоянной  $A$  сильно зависит от природы окружающей частицу среды, а также от наличия и параметров адсорбатов.<sup>205</sup> Внешняя среда или адсорбированные молекулы (доноры или акцепторы электронов) могут заметным образом изменять эффективную концентрацию электронов в частице, что приводит к сдвигу резонанса и изменению ширины полосы. Помимо такого статического сдвига резонанса и изменения ширины полосы поглощения возможно проявление и динамических эффектов, связанных с переносом электронов с поверхности Ферми на близлежащие уровни адсорбированных молекул или окружающей среды.

Эффекты подобного рода исследованы в работах<sup>206–209</sup>, в которых установлено влияние адсорбции ионов  $S_2O_3^{2-}$  и галогенид-ионов на частицах серебра,<sup>206, 207, 209</sup> а также ионов  $S_2O_3^{2-}$  и пиридина<sup>208</sup> на частицах серебра и сплава меди с серебром в водном растворе. Полученные спектры поглощения обрабатывали в рамках теории Ми: находили концентрацию электронов проводимости в частицах и коэффициенты затухания плазмонов как функции адсорбции соответствующих ионов. Эксперименты показали, что для частиц размером 3–5 нм концентрация электронов проводимости увеличивается примерно на 10 и 5%, а коэффициент поглощения в 2 и 1.6 раза соответственно для частиц серебра и биметаллических частиц. Рост плотности электронов был объяснен ее смещением от адсорбата к металлу, а возрастание коэффициента затухания — увеличением сечения рассея-

ния электронов на дефектах поверхности, захвативших молекулы адсорбата.

Отметим, что теория Ми позволяет при соответствующей модификации параметров описать практически все имеющиеся экспериментальные данные по спектрам поглощения (конечно, за исключением области очень малых частиц).<sup>210</sup> По этой причине теоретическое описание оптических характеристик частиц заметно отстает от экспериментальных исследований. Вместе с тем продолжается уточнение и обобщение теории Ми с целью выхода за рамки использованных в ней приближений. В частности, начато изучение влияния формы частиц и состояния их поверхности на оптические свойства. В ранних исследованиях частицы выбирали простой формы — сферические,<sup>211–213</sup> цилиндрические и в виде параллелепипеда, так как расчеты проводили методами квантовой механики, что предъявляло определенные требования к выбору формы частиц, которая должна была позволить найти точное решение уравнения Шредингера. В этих работах было вычислено электрическое поглощение, определяемое проводимостью частиц, нахождению которой и были посвящены эти работы. У частиц с размерами, превышающими длину свободного пробега электронов, проводимость связана с объемной проводимостью металла, так что расчет электрического поглощения фактически сводится к нахождению электрического поля в частице.

В работе<sup>214</sup> изучено магнитное поглощение сферическими частицами. Расчеты выполняли на основе решения кинетического уравнения для электронов в рамках модели Бхатнагара–Гросса–Крука. Этую же модель использовали в работе<sup>215</sup> для расчета электронного и магнитного поглощения сфероидальных частиц. Рассматривали частицы, размеры которых были как больше, так и меньше длины свободного пробега электронов. Показано, что суммарное поглощение, а также соотношение между электрическим и магнитным поглощением сильно зависят от формы частиц и поляризации падающей электромагнитной волны и при фиксированном объеме частицы эти величины могут меняться на несколько порядков.

В теории Ми и других расчетных подходах принимается, что частицы имеют правильную форму и гладкую поверхность. Однако на практике это условие не всегда выполняется. В частности, кластеры, осажденные на подложку, имеют форму не сферы, а деформированного сфериона.<sup>216</sup> Кроме того, на поверхности частиц атомы могут находиться в положениях с различными координационными числами, в частности, с достаточно низкими, что означает наличие шероховатости атомного уровня. В результате появляются новые каналы поглощения света частицами.

Эксперименты<sup>217, 218</sup> и теоретические расчеты<sup>219</sup> показали, что состояние поверхности частицы действительно важно для поглощения света. Электронные резонансы, локализованные в поверхностном слое, играют существенную роль, когда перекрываются с поверхностными плазмонами. В этом случае они возбуждаются с очень большой скоростью, поскольку возбуждение плазмона сопровождается усиливением поля на поверхности.

Авторы работы<sup>220</sup> экспериментально наблюдали поглощение на поверхности малых частиц; при этом использовали специальный метод разделения поверхностного и объемного поглощения. На поверхность прозрачной подложки при 100 К из паровой фазы осаждали частицы металла, которые, как было показано,<sup>221</sup> имеют шероховатую поверхность и поверхностные электронные состояния. Частицы облучали импульсным лазерным излучением, возбуждавшим электроны на поверхности и в объеме. Затухание возбуждений приводило к повышению температуры образца, что вызывало десорбцию атомов с поверхности. Измерение скоростей десорбированных атомов позволило определить температуру частиц. По разности температур находили энергию, поглощенную частицами. Поверхностные и объемные воз-

буждения разделяли путем повторения описанной процедуры для частиц, шероховатость которых устранили путем нагрева и медленной закалки. Проведенные эксперименты с частицами натрия, осажденными на поверхность кварцевого стекла, показали, что поверхностный вклад в поглощение составляет 32% для кластеров размером 21 нм.

В последние годы значительно возрос интерес к исследованию оптических свойств коллоидных дисперсий биметаллических частиц. В работах<sup>222–227</sup> изучены разные комбинации двух металлов. Особенно активно исследуют биметаллические частицы на основе серебра и ртути. Оба металла имеют резкие полосы поглощения, отвечающие поверхностным плазмонам и расположенные достаточно близко: при 380 нм для серебра в воде и 300 нм для ртути.<sup>228</sup> В работе<sup>229</sup> были получены подобные биметаллические частицы различного состава. Исследование их спектров поглощения показало, что по мере увеличения в каплях количества ртути полосы плазмонного резонанса сдвигаются в голубую сторону. В этой работе исследовали изменение спектров поглощения в процессе приготовления коллоидов. Установлено, что при восстановлении металлов сначала формируются капли ртути, одновременно восстанавливаются ионы серебра. Затем образуется амальгама, в которой частицы серебра находятся в каплях ртути. Коллоид устойчив, если отношение Hg:Ag превышает 2. В противном случае он начинает опалесцировать и происходит седиментация коллоида. Процесс формирования амальгамы отражается на спектре поглощения: плазмонный резонанс сдвигается в сторону длинных волн.

Неожиданными оказались нелинейные оптические свойства ансамблей наночастиц, в которых проявляются вторичные коллективные эффекты, обусловленные взаимодействием возбужденных наночастиц. В работах<sup>230, 231</sup> наблюдалось аномальное усиление гиперрелевского рассеяния в дисперсиях наночастиц золота. При изучении влияния больших доз излучения на наночастицы серебра установлено<sup>232</sup> наличие предельного порога пропускания, т.е. дисперсия приводила к увеличению коэффициента поглощения света вследствие нелинейных эффектов. Такое усиление было объяснено началом фотохимических процессов на поверхности частиц. Еще один коллективный эффект установлен в работе<sup>233</sup>. Показано, что интенсивность усиленного поверхностью комбинационного рассеяния возрастает из-за участия в процессе ансамблей частиц на поверхности, причем этот эффект довольно сложным образом зависит от состава частиц (эксперименты проводили с наночастицами золота и серебра).

## VI. Влияние излучения на устойчивость наночастиц

Оптические свойства наночастиц могут меняться при разнообразных воздействиях на коллоидную систему, например, при введении стабилизирующих и дестабилизирующих добавок, изменении температуры, а также под влиянием излучения. Обычным результатом такого рода воздействий является изменение агрегатного состояния коллоидной дисперсии.

Если частицы формируют агрегаты,<sup>234, 235</sup> соответствующий плазмонный пик сдвигается в сторону длинных волн или уширяется. Однако при агрегации коллоидных частиц их распределение в агрегате не отвечает плотной упаковке. В большинстве случаев в зависимости от режима агрегации формируются фрактальные структуры с той или иной фрактальной размерностью.<sup>236–238</sup> В работах<sup>239, 240</sup> развита теория оптических свойств фрактальных кластеров и показано, что наличие близких соседей у частиц в агрегате приводит к сдвигу частоты их собственных оптических резонансов и уширению полосы. Причиной сдвига и уширения является диполь-дипольное взаимодействие индуцированных светом дипольных моментов частиц. На этом эффекте основан

метод оценки степени агрегированности коллоидных систем, который позволяет следить за их эволюцией в сложных условиях (см., например,<sup>202</sup>).

Авторы работы<sup>241</sup> наблюдали изменение устойчивости коллоидных дисперсий ультрамелких частиц под действием света. Исследовали различные металлические частицы, диспергированные в разных органических средах. Установлено, что золь золота в хлороформе начинает седиментировать через 4 ч после облучения светом ртутной лампы, тогда как в темноте золь оставался устойчивым в течение года. Таким образом, под действием света скорость коагуляции увеличивалась в 1000 раз.

Аналогичные результаты были получены для частиц золота в воде,<sup>242</sup> причем скорость коагуляции зависела от частоты излучения. Максимальная скорость наблюдалась на частоте, отвечающей резонансу Ми. Высказано предположение,<sup>243</sup> что коагуляция вызвана дипольным взаимодействием частиц, усиленным внешним излучением.

Более детальное исследование проведено в работе<sup>13</sup>. Эксперименты проводили с золем золота, полученным методом испарения и осаждения из потока в органическую жидкость без использования ПАВ и стабилизаторов. Были получены золи золота в растворителях: ацетоне, этаноле, пропан-2-оле и хлороформе. Определяли изменение спектра поглощения под действием света ртутной лампы и при нагреве дисперсии. Установлено, что в результате облучения исходный пик (поверхностный плазмон) на длине волн 523 нм уширяется и исчезает; при этом усиливается полоса при 270 нм и появляется новая полоса при 840 нм. Сдвиг плазмонного пика авторы приписали диполь-дипольному взаимодействию частиц в агрегатах.<sup>234</sup> После 20 ч облучения агрегаты полностью седиментировали и их нельзя было редиспергировать. Скорость коагуляции зависела от природы использованного растворителя.

Методами электронной микроскопии установлено, что наночастицы формируют фрактальные агрегаты с размерностью 1.7, соответствующей модели диффузионно-контролируемой агрегации (на начальном этапе в системе формировались одномерные цепочки агрегатов). При этом считали, что коагуляция происходит за счет усиления ван-дер-ваальсового притяжения, вызванного наличием наведенных диполей. Для проверки этого предположения было изучено действие на частицы излучения с разными длинами волн. Установлено, что коагуляция происходит даже под действием видимого света. Однако УФ-излучение заметно усиливает коагуляцию. В качестве объяснения влияния длины волны излучения на скорость агрегации было предположено, что неустойчивость золя (кроме отмеченного возрастания ван-дер-ваальсового взаимодействия) может быть связана с изменением отталкивательных кулоновских сил вследствие изменения поверхностного заряда, вызванного фотохимическими процессами.

С целью проверки этой гипотезы в работе<sup>14</sup> вместе с измерением устойчивости дисперсии частиц золота в воде и пропан-2-оле под действием излучения проводили измерение их  $\zeta$ -потенциала. Скорость коагуляции определяли не только по сдвигу полосы поглощения, но и с помощью электронного микроскопа по специальной методике. Изучали также связь между скоростью коагуляции и изменением  $\zeta$ -потенциала частиц, вызванным добавками соли. Установлено, что под действием излучения  $\zeta$ -потенциал снижается с  $-45$  до  $-65$  мВ. Увеличение абсолютного значения  $\zeta$ -потенциала свидетельствует об усилии кулоновского отталкивания между частицами, так что его изменение не может объяснить потери устойчивости коллоидных наночастиц.

Несколько иная трактовка процесса фотостимулированной агрегации была дана в работах<sup>244–246</sup>, авторы которых исследовали золи серебра. Об агрегации частиц судили по спектрам поглощения коллоидов. В этих работах установлено, что скорость агрегации при облучении возрастает в

$10^{10}$  раз<sup>247</sup> и предположено, что в основе ускорения агрегации лежит фотоэффект.

Предложенный механизм состоит в следующем. При облучении коллоида в нем появляются разноименно заряженные частицы, появление которых связано с обменом электрическими зарядами, возникающими в результате фотоэмиссии. Обмен происходит через дисперсионную среду; он обусловлен зависимостью энергии Ферми частиц от их размера и приводит к выравниванию электрохимического потенциала частиц разных размеров. Возникающие после обмена дальнодействующие электростатические силы играют принципиально важную роль в сближении частиц на расстояния, при которых начинают проявляться ван-дер-ваальсовы силы.

На возможность появления контактной разности потенциалов между квантоворазмерными системами одной природы было указано в исследованиях<sup>191, 192</sup>. Этот эффект связывали со сдвигом химического потенциала в условиях ограничения движения электронов поверхностями пленок металла. При термодинамическом равновесии электроны перераспределяются между системами разных размеров для обеспечения равенства электрохимических потенциалов. Эффект такого перераспределения электронов между наночастицами был использован<sup>162</sup> для введения сил притяжения между частицами в равновесной полидисперсной системе.

Если в основе процесса агрегации наночастиц лежит фотоэффект, то должна существовать «красная граница» процесса. В работе<sup>246</sup> экспериментально исследовали зависимость скорости фотоагрегации гидрозоля серебра при действии на идентичные образцы излучения в диапазоне 366–1050 нм. Эксперименты показали, что скорость фотоагрегации зависит от длины волны излучения и красная граница процесса существует. Однако при использовании достаточно мощного излучения заметную роль начинают играть двухфотонные процессы, сдвигающие эту границу. Отмечена также интересная особенность фотоагрегации: увеличение исходной агрегации частиц снижает экспозиционную дозу, необходимую для увеличения агрегации на ту же самую величину. В свежеприготовленном золе вплоть до порогового значения интенсивности излучения процесс фотоагрегации не начинается ввиду отсутствия в золе спонтанно возникших агрегатов из двух–трех частиц, необходимых как зародыши при фотостимулированной агрегации.<sup>246</sup>

Наличие пороговой дозы излучения в процессе потери устойчивости колloidных золей серебра было отмечено и в работе<sup>93</sup>, в которой изучали облучение электронами (5 МэВ) и  $\gamma$ -квантами (источник  $^{60}\text{Co}$ ). Облучение электронами имело импульсный характер (длительность импульса 2 мкс). О коагуляции частиц судили по изменению их оптических спектров поглощения. Такого изменения не обнаружили для 50-импульсного облучения. Однако уже при 60–70 импульсах интенсивность основной полосы поглощения резко уменьшалась, а ее ширина возрастала. Наблюдалось также резкое усиление рассеяния света коллоидной дисперсией. Наличие критической дозы облучения было обнаружено и при использовании  $\gamma$ -квантов. Потерю устойчивости золя в проведенных опытах связывали с нейтрализацией заряда частиц вследствие восстановления сорбированных ионов серебра под действием излучения, в результате чего разрушался двойной электрический слой на границе частиц. Специфика электронного облучения состояла в том, что оно «поставляло» электроны, и снижение заряда частиц серебра происходило за счет поглощения ими этих электронов. Аналогичный взгляд на причину потери устойчивости золя наночастиц под действием  $\gamma$ -излучения изложен в работах<sup>248–251</sup>, причем в статье<sup>251</sup> были изучены закономерности формирования фрактальных агрегатов из наночастиц серебра.

## VII. Релаксация электронов в малых частицах

Прямые измерения динамики электронов в малых частицах стали возможными главным образом благодаря развитию ультраскоростной лазерной техники. Наиболее широко применяют абсорбционную спектроскопию. Короткие импульсы лазерного излучения (100 фс) используют для перевода электронов в возбужденные состояния, релаксацию которых наблюдают с помощью второго, зондирующего, лазерного луча. Динамику релаксации определяют по изменению поглощения во времени между двумя последовательными возбуждениями системы. Иногда также измеряют изменение во времени прозрачности, связанное с восстановлением основного состояния системы. Динамика электронов в полупроводниковых частицах подробно рассмотрена в обзоре<sup>7</sup>, поэтому мы ее касаться не будем.

Металлические частицы существенно отличаются от полупроводниковых. Основное отличие состоит в структуре электронных энергетических зон. Запрещенная зона, играющая фундаментальную роль в полупроводниковых частицах, отсутствует у металлов (рис. 6). При нормальных температурах расстояние между уровнями электронов в металлических частицах можно считать небольшим, и их оптические свойства мало отличаются от свойств объемных образцов металлов.<sup>175</sup> Поэтому динамика электронов в малых частицах металлов заметно отличается от таковой для частиц полупроводников.

Для малых металлических частиц долгое время исследовали лишь оптическое поглощение и структурные свойства,<sup>252–256</sup> а изучение динамики электронов началось только недавно. В работе<sup>257</sup> определены закономерности релаксации электронов для времен, больших 2 пкс. Первое фемтосекундное исследование релаксации проведено авторами работы<sup>258</sup> на дисперсии кластеров золота в воде. В дальнейшем аналогичные работы<sup>259, 260</sup> были выполнены для наночастиц серебра и платины в водных и органических растворителях.

Проведенные исследования показали, что для частиц серебра и золота релаксация на ранних стадиях определяется электрон-фононным взаимодействием, а времена релаксации составляют соответственно 2.5 и 7 пкс. Эти времена больше соответствующих времен релаксации для объемных образцов (670 фс для серебра и 1 пкс для золота).<sup>261, 262</sup> Замедление релаксации электронов в наночастицах связывали<sup>259</sup> с ослаблением электрон-фононного взаимодействия. Такое ослабление было теоретически предсказано в работе<sup>263</sup>, причем время релаксации для частиц золота соответствовало изменившемуся на островковых пленках.<sup>264</sup> Аналогичные фемтосекундные исследования были проведены для наночастиц золота<sup>265–270</sup> и цинка.<sup>271</sup> Исследования частиц золота в

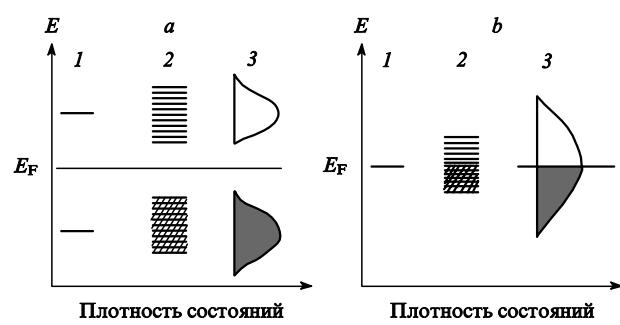


Рис. 6. Схема энергетических уровней в полупроводниках (a) и металлах (b). 1 — атомы, 2 — малые частицы, 3 — массивные образцы. Заштрихованы заполненные уровни,  $E_F$  — уровень Ферми.

стеклянных матрицах привели к значению времени релаксации 4 пкс.<sup>266</sup>

Было также показано, что различие во временах релаксации для частиц одного размера может быть связано с использованием различных стабилизаторов. Так, установлено,<sup>260</sup> что для одних и тех же частиц золота (18 нм) в воде и циклогексане время релаксации составляет соответственно 7 и 3.5 пкс.

Для частиц олова зависимость времени релаксации от размера частиц была приписана<sup>271</sup> влиянию столкновений электронов с поверхностью частицы. Эти результаты стимулировали исследование аналогичной зависимости для частиц золота со строго заданными размерами. Так, в статье<sup>272</sup> было найдено, что время релаксации ( $\tau$ ) для частиц Au<sub>55</sub> равно 1 пкс, а для Au<sub>13</sub> — 300 пкс. Релаксация электронов для кластера Au<sub>55</sub> с диаметром 2 нм идет существенно быстрее, чем в более крупных (14–40 нм) частицах (рис. 7), для которых время релаксации составляет 7 пс. Полученные экспериментальные данные описываются феноменологической формулой, предложенной в работе<sup>273</sup>:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{aR^\alpha}{\tau_b} + \frac{bv_F}{R}, \quad (55)$$

где  $a$ ,  $b$  — константы,  $\tau_b$  — объемное время релаксации,  $v_F$  — скорость Ферми,  $R$  — радиус частицы,  $\alpha$  — целое число, которое может быть найдено из соответствующей теоретической модели.<sup>263</sup>

Согласно уравнению (55) при уменьшении размеров частиц время релаксации сначала возрастает, поскольку первое слагаемое (нормированное электрон-фононное взаимодействие) является доминирующим. При дальнейшем уменьшении размеров доминирующим становится второй член, и время релаксации уменьшается.

Такая же зависимость следует из измерений релаксации электронов в частицах платины.<sup>273</sup> Из этой закономерности, однако, выпадают данные, полученные для кластеров Au<sub>13</sub>. Таким образом, для малых кластеров формула (55) неприменима, по-видимому, из-за потери кластерами (в частности Au<sub>13</sub>) металлических свойств. Это обстоятельство подтверждается и измерениями спектра поглощения указанных кластеров,<sup>272, 274</sup> в котором появляется много новых полос. Отсюда можно заключить, что переход от объемных к молекулярным свойствам для кластеров золота происходит в диапазоне от 55 до 13 атомов.

Отклонения от зависимости, представленной формулой (55), наблюдаются и при увеличении мощности накачивающего излучения.<sup>268, 270, 275</sup> В этом случае время релаксации электронов линейно увеличивается с интенсивностью накачивающего излучения, что обусловлено нагревом электронов и «отрывом» их температуры от температуры решетки ионов.

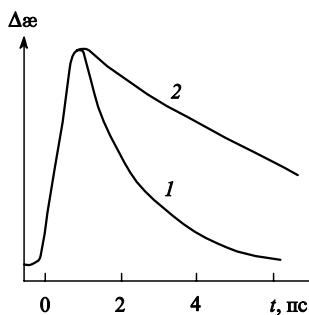


Рис. 7. Зависимость изменения коэффициента оптического поглощения ( $\Delta\epsilon$ ) от времени для возбужденных частиц Au<sub>55</sub> (1) и частиц золота с размером 15 нм (2).<sup>272</sup>

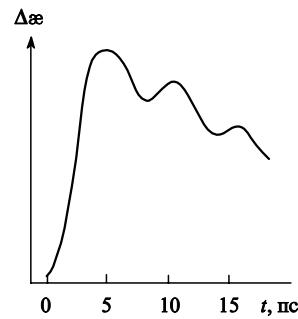


Рис. 8. Изменение коэффициента оптического поглощения от времени для возбужденных наночастиц золота размером 15 нм.<sup>270</sup>

В цитированных работах было обнаружено еще одно интересное явление — модуляция поглощения зондирующего излучения (рис. 8). Модуляция была обнаружена на частицах золота размером от 14 до 17 нм. Частота модуляции, как оказалось, не соответствует среднему расстоянию между электронными уровнями

$$\Delta_m \approx \frac{E_F}{N},$$

с дискретностью которых можно было бы, на первый взгляд, связать модуляцию, поскольку для исследованных частиц частоты модуляции и ширины энергетических щелей между уровнями различаются на порядок. Поэтому в работе<sup>275</sup> было высказано предположение, что эти модуляции связаны с колебаниями частиц. Анализ показывает,<sup>276</sup> что частота акустических колебаний частиц близка к наблюдаемой частоте модуляции релаксации электронов. С данными экспериментов согласуются также наблюдаемые изменения частот модуляции и акустических колебаний в зависимости от размеров частиц.

Акустические колебания проявляют себя в оптических спектрах поглощения следующим образом.<sup>275</sup> В соответствии с теорией Ми<sup>196</sup> коэффициент поглощения частицы

$$\alpha(\omega) \propto \varepsilon_m^{3/2} \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}. \quad (56)$$

Резонансное поглощение происходит при

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m.$$

При этом в модели свободных электронов

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + \Gamma_e^2}, \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_0^2 \Gamma_e}{\omega(\omega^2 + \Gamma_e^2)}, \quad (57)$$

где  $\Gamma_e$  — обратимое время релаксации электронов.

Как видно из соотношений (52) и (57), положение плазмонного резонанса зависит от плотности электронов в частице (вследствие аналогичной зависимости  $\omega_0$ ). С увеличением плотности электронов наблюдается сдвиг резонанса в голубую область, а с понижением плотности — в красную; возможность такого изменения положения плазмонного пика была показана в экспериментах по импульльному радиолизу<sup>227</sup> на одинаковых частицах серебра размером 6 мкм. В результате колебания ионной решетки периодически изменяется плотность электронов в частицах, что и проявляется в периодической модуляции поглощения.

В работах<sup>266, 277</sup> при изучении релаксации электронов в экспериментах описанного выше типа был также обнаружен распад частиц серебра диаметром 40–60 нм и частиц золота диаметром 15–20 нм на более мелкие фрагменты размером 5–20 и 5 нм соответственно. Распад происходил под действием излучения накачивающего лазера, способным вызвать ионизацию частиц. Мощность излучения играла второсте-

пенную роль. Указанный эффект фрагментации вызван появлением электрического заряда на частицах, вследствие фотоэмиссии.<sup>266</sup> Это подтверждается тем фактом, что такой эффект наиболее отчетливо проявляется, когда в растворе присутствуют молекулы-ловушки электронов.

### VIII. Перенос электронов через наночастицы

Наночастицы металлов представляют собой уникальные объекты для изучения переноса электронов через точечные контакты. Для контактов между частицами обнаружена<sup>278–282</sup> нелинейность вольт-амперных характеристик и при малых напряжениях — подавление тока. В последнее время в экспериментах с точечными контактами стали использовать наночастицы. В таких экспериментах, как правило, одним из электродов служит острие туннельного микроскопа (рис. 9).<sup>283–289</sup> Эти работы начали интенсивно развиваться, после того как удалось изолировать и стабилизировать на подложке одиночную наночастицу (см.<sup>27</sup>).

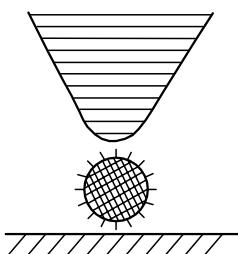


Рис. 9. Схема эксперимента по туннелированию электронов через отдельные частицы.

Наблюдаемые аномалии вольт-амперных характеристик с самого начала<sup>278</sup> связывали с тем, что электрон, перескакивающий с частицы на электрод, изменяет заряд частицы на величину заряда электрона  $e$  и повышает электростатическую энергию на

$$\Delta E \approx \frac{e^2}{C},$$

где  $C$  — емкость частицы. Емкость сферической частицы, радиусом  $R$ , покрытой оболочкой с толщиной  $d$ , и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  в растворе электролита определяется соотношением

$$C = 4\pi\epsilon \frac{R}{d}(R + d).$$

Чтобы электрон мог перескочить (туннелировать) с частицы на электрод, его энергия должна превышать  $\Delta E$ .

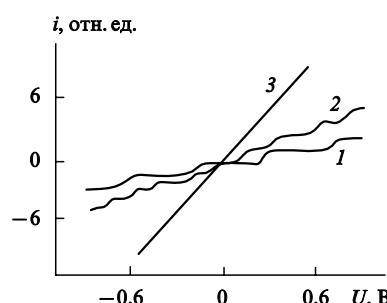


Рис. 10. Вольт-амперные характеристики системы наночастица-электрод для частиц разных размеров, возрастающих в последовательности  $1 < 2 < 3$ .

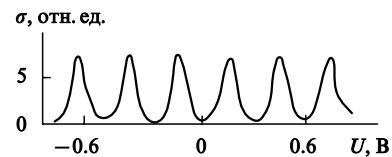


Рис. 11. Зависимость проводимости системы наночастица-электрод от приложенного напряжения.

Чтобы электрон имел такую энергию, на электроды подается достаточно высокое напряжение

$$U \approx \frac{e}{C}.$$

В экспериментах с одиночными наночастицами<sup>27,289</sup> на вольт-амперных характеристиках обнаруживается ряд скачков (рис. 10, кривая 1). Показано,<sup>282</sup> что в промежутках между скачками заряд частицы не меняется и равен  $e$ ,  $2e$ ,  $3e$  и т.д. При этом проводимость системы электрод-частица обнаруживает ряд периодически расположенных максимумов (рис. 11).

Происхождение максимумов связано с вырождением электростатической энергии частиц<sup>290</sup>

$$E(Q) = \frac{Q^2}{2C} + VQ \quad (58)$$

по величине их заряда  $Q$ ; здесь  $V$  — потенциал частицы. Условие вырождения энергии по заряду

$$E[(n-1)e] = E(ne)$$

выполняется для значений потенциала

$$V_n = -\frac{(2n-1)e}{2C}. \quad (59)$$

Достаточно полное электрохимическое исследование эффектов туннелирования через одиночные частицы было выполнено в работе<sup>287</sup>. Рассмотрены частицы различных размеров и помимо экспериментальных исследований приведены данные численного моделирования процессов, протекающих в системе, представленной на рис. 9. В частности, был изучен перенос электронов через адслой частиц, характеризующихся определенным распределением по размерам. Показано, что в случае такого ансамбля частиц происходит размытие скачков на вольт-амперных характеристиках, а сами скачки исчезают с увеличением размеров частиц (см. рис. 10).

### IX. Самоорганизация наночастиц

Металлические наночастицы, предназначенные для применения в качестве элементов электронных устройств, должны быть в конечном итоге размещены на подложках. Свойства ансамблей осажденных частиц сильно зависят от характера их распределения по подложке, и этому вопросу в последнее время уделяют большое внимание. Особый интерес вызывает возможность осаждения упорядоченных структур, построенных из наночастиц, которые могут служить миниатюрными электронными устройствами: элементами памяти, лазерами, экранами, переключателями и др. Такие упорядоченные структуры получили название квантовых точек.<sup>291–293</sup>

Периодические структуры на основе наночастиц первоначально получали путем осаждения атомов на специально подготовленные подложки. Так, в работе<sup>294</sup> описана схема получения упорядоченных островков серебра на поверхности Pt(III). Островки образовывались в результате процессов нуклеации атомов серебра на подложке с предварительно сформированной структурой из отдельных атомов серебра.

Ясно, однако, что эта процедура пригодна лишь для очень узкого круга материалов; поэтому продолжался поиск новых, более универсальных, методов получения упорядоченных структур из наночастиц. Один из таких возможных путей — осаждение уже выращенных кластеров.

Метод целенаправленного осаждения кластеров, по-видимому, впервые был реализован в исследовании<sup>295</sup>. Низкоэнергетические монодисперсные кластеры, полученные газофазным методом, осаждали в вакууме на подложку. Таким методом были получены субмонослои кластеров, содержащих от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов. Наблюдения показали, что подобные кластеры не разрушаются при соприкосновении с твердой подложкой. Для кластеров больших размеров коэффициенты диффузии по поверхности малы, поэтому они не перемещаются по поверхности, а их коалесценция также в заметной мере остается подавленной. В процессе накопления кластеров на подложке формируются своеобразные структуры, отвечающие последовательному осаждению прочно прикрепленных частиц.

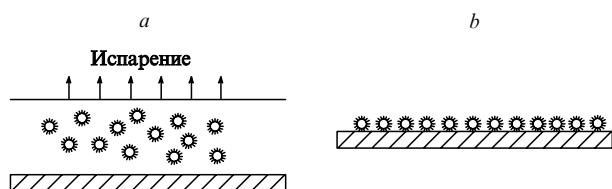
Получающиеся пленки сильно пористы и образованы из агрегатов нанокластеров, имеющих фрактальную структуру, подобную полученной для частиц в тонких полимерных пленках (см.<sup>237, 238</sup>). Значение фрактальной размерности агрегатов и их характерный размер определяются режимом осаждения кластеров на подложку.

В работе<sup>296</sup> было предложено осаждать заряженные энергией кластеры, что позволило в более широком диапазоне варьировать характеристики формируемых на подложках структур. Процесс формирования структур из осаждаемых кластеров также моделировался в численных экспериментах. Обзоры экспериментальных данных и результатов моделирования можно найти в работах<sup>297, 298</sup>.

Наибольший интерес представляют упорядоченные структуры из наночастиц на подложках. Указанные структуры были первоначально получены с использованием самоорганизованных монослоев ПАВ и с привлечением методов литографии. В статьях<sup>299–306</sup> показано, что после нанесения монослоев ПАВ и действия на них пучков низко- или высокоэнергетических электронов, ультрафиолетового излучения, а также применения сканирующий туннельный микроскоп, можно получать упорядоченно структурированные слои частиц металлов с характерным размером до 20 нм. Периодические структуры из металлических наночастиц были также получены<sup>307</sup> путем осаждения металла на подложку, покрытую упорядоченным адслоем инертных частиц размером от 50 нм до 30 мкм. В этом случае осаждение металла на подложку происходит через промежутки между инертными микрочастицами.

В последнее время значительное развитие получил метод формирования упорядоченныхnanoструктур (коллоидных кристаллов) непосредственно из наночастиц, сформированных в коллоидных растворах. Привлекательность этого метода заключается в том, что он дает возможность в широких пределах варьировать размеры частиц, структура которых достаточно надежно контролируется современными средствами. Кроме того, метод позволяет менять по желанию лигандную или адсорбционную оболочку и тем самым электронные свойства частиц. Наконец, успешное применение этого метода практически не зависит от природы частиц.

Метод получения коллоидных кристаллов был впервые реализован в работе<sup>308</sup> для наночастиц CdS. Использовали процедуру испарения раствора из пленки коллоидной дисперсии. В процессе испарения происходила гомогенная, либо гетерогенная (на подложке) нуклеация коллоидных кристаллов. Используя этот метод, можно формировать как трехмерные, так и двумерные коллоидные кристаллы. Схема процесса осаждения упорядоченных наноструктур представлена на рис. 12. Полученные структуры исследовали мето-



**Рис. 12.** Схема получения упорядоченных структур из наночастиц методом испарения растворителя. Система: *a* — до испарения, *b* — после испарения.

дами электронной микроскопии, показавшей наличие упорядоченности нанокристаллов в масштабах порядка 50 мкм.

В последующем описанный метод широко использовали для получения упорядоченных структур из наночастиц металлов.<sup>31, 48, 309–319</sup> Первоначально опыты проводили с наночастицами золота, поскольку в этом случае они имели один и тот же состав, а лигандная оболочка из алкантиолов была достаточно стабильной для обеспечения высокой устойчивости коллоидной дисперсии и коллоидного кристалла. Кроме того, наночастицы золота, покрытые адслоем алкантиолов, позволяют легко менять растворители, осаждать и снова диспергировать наночастицы, а также проводить обменные реакции с лигандной оболочкой.

В различных работах показано, что наночастицы формируют либо плоскую гексагональную структуру, либо кристалл с ГЦК-решеткой. Подробные исследования структуры коллоидных кристаллов и ее связи со структурой наночастиц были проведены в работах<sup>19, 20, 320</sup>. Найдно, что в случае упорядоченных многослойных структур в коллоидном кристалле обязательно присутствует грань (111). Это обстоятельство объясняют значительной ролью поверхностных сил в формировании коллоидных кристаллов, поскольку в случае обычных кристаллов для этой грани поверхностная энергия является минимальной.

В работе<sup>319</sup> была изучена решетка коллоидного кристалла наночастиц золота, стабилизованных четвертичными аммонийными солями брома с алкильными радикалами различной длины. Установлено, что параметр решетки коллоидного кристалла линейно зависит от длины углеводородного радикала. При осаждении второго слоя наночастиц они формируют линейные либо кольцевые структуры на гексагональной решетке первого слоя. При этом частицы второго слоя предпочтительно занимают места над точками контакта частиц первого слоя.

Особенности упаковки частиц исследовали также для коллоидных кристаллов золота<sup>200</sup> и серебра,<sup>321</sup> стабилизованных алкантиолами. И в этом случае была также установлена корреляция между длиной алкильной цепи и постоянной решетки коллоидного кристалла. Кроме того, методом химического изображения в просвечивающей электронной микроскопии с фильтрацией энергии электронов было обнаружено,<sup>321</sup> что алкильные «хвосты» адслоя одной из частиц довольно глубоко проникают в адслои соседних частиц и образуют с ними подобие химических связей. Эти экспериментальные данные подтверждают результаты моделирования методом молекулярной динамики поведения длинноцепочечных алкантиолов на поверхности нанокристаллов.<sup>322</sup>

Детальное исследование взаимодействия наночастиц серебра, покрытых тиолатами и формирующих упорядоченные структуры, было выполнено в работе<sup>323</sup>. Исследовали агрегацию наночастиц, а также структурные переходы в тонких слоях и в объеме коллоидного раствора. При сравнении экспериментальных данных с расчетными, полученными численным моделированием, были определены параметры взаимодействия между частицами для ван-дер-ваальсового

притяжения и короткодействующего отталкивания. Было показано, что наиболее адекватной для наночастиц является модель «мягких» сфер. Более подробное теоретическое рассмотрение закономерностей формирования структур из наночастиц на межфазных поверхностях проведено в работе<sup>324</sup>.

При получении коллоидных кристаллов методом испарения важную роль играют монодисперсность частиц, их форма и природа стабилизирующей оболочки. Самоорганизацию наночастиц золота, серебра и платины исследовали авторы работы<sup>51</sup>. Наночастицы первоначально получали в водной среде и лишь затем переносили в органические растворители, содержащие тиолаты, что позволило в широких пределах варьировать размеры и форму частиц. Как оказалось, способность к самоорганизации проявляют все исследованные системы. Влияние стабилизатора на получение коллоидных кристаллов из наночастиц рассмотрено в работе<sup>325</sup>, в которой эксперименты проводили с наночастицами золота, синтезированными в обратных мицеллах с использованием стабилизаторов различной природы, содержащих тиол-, амино- и сульфидные группы. Было найдено, что легче всего процесс формирования коллоидных кристаллов идет при наличии лигандов с тиолатными группами. При этом наиболее эффективным оказалось использование додекантиола; в случае его применения происходит спонтанное формирование коллоидных кристаллов и наблюдается самоизвестная сегрегация наночастиц по размерам.

Организованные в кристаллы наночастицы проявляют новые коллективные свойства;<sup>46, 326</sup> в частности, плазмонный пик для двумерных кристаллов сдвигается в сторону более низких энергий по сравнению с изолированными наночастицами. Эффект усиливается при формировании трехмерных коллоидных кристаллов, когда одновременно меняется и форма полосы поглощения. Такое изменение формы полосы связано с влиянием окружения частиц и с туннелированием электронов между ними. Последнее начинает заметно проявляться при расстояниях между частицами, близкими к 2 нм, в то время как среднее расстояние между наночастицами, покрытыми, например додекантиолом, составляет 1.8 нм.

Гипотеза о влиянии туннелирования на спектры поглощения была проверена в работе<sup>327</sup>, в которой исследовали энергетический сдвиг плазмонного пика и коэффициент отражения света от самоорганизованных структур из частиц серебра с различным расстоянием между ближайшими частицами. Экспериментальные данные аппроксимировали расчетными кривыми, полученными с помощью модели Максвелла–Гарнетта. Установлены резкое изменение оптических характеристик и возрастание расхождения между расчетными и экспериментальными данными при сближении частиц до расстояния в несколько нанометров. При этом большое расхождение результатов, полученных с использованием классической теории, и экспериментальных данных наблюдалось для нелинейной восприимчивости кристаллов наночастиц, характеризующей генерацию второй оптической гармоники.

Коллективные эффекты в самоорганизованных ансамблях наночастиц настолько сильны, что специальными приемами удаётся получить структуры, проявляющие дихроизм.<sup>328</sup> Можно даже управлять оптическими характеристиками упорядоченных слоев наночастиц.<sup>42</sup> В соответствующих экспериментах исследовали закономерности прохождения и отражения света от многослойных пленок из изолированных наночастиц золота. Они выполнялись в условиях наложения потенциала на пленку (путем инъекции электронов). При наложении потенциала менялись как коэффициент отражения, так и коэффициент пропускания; при этом оказалось, что наблюдаемые изменения оптических коэффициентов не удается описать в рамках представлений об индивидуальном поведении наночастиц.

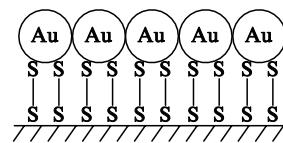


Рис. 13. Схема получения упорядоченных структур из наночастиц на самоорганизованных монослоях.<sup>330</sup>

Для усиления эффекта самосборки наночастиц в кристалл на подложках используют специальные методы, состоящие, например, в подготовке подложки<sup>329</sup> в том числе путем предварительного формирования на ней самоорганизованных монослоев (рис. 13), внешняя часть которых эффективно взаимодействует с частицами или их лигандной оболочкой; при этом стабилизация наночастиц осуществляется комплексными ПАВ, имеющими по две функциональные группы, подобранные по принципу «ключ – замок» (рис. 14).

Создание упорядоченных структур из наночастиц осуществляли с привлечением пленок Ленгмюра – Блоджетт<sup>46, 333</sup> методом электрофоретического осаждения наночастиц.<sup>334, 335</sup> Упорядоченные структуры наночастиц серебра были получены также путем термического восстановления металла в растворе, нанесенном на поверхность специальным образом подготовленного мезопористого кремнезема.<sup>329</sup> Использование блок-сополимеров, допускающих микрофазовое разделение, позволяет реализовать упорядоченное распределение частиц в пленках<sup>336</sup> с формированием затейливых структур из наночастиц.<sup>337</sup> Эти структуры могут перестраиваться при температурном воздействии или при введении в системы добавок, влияющих на микрофазовое состояние блок-сополимера. Наблюдалось также упорядочение наночастиц на расплавленной поверхности полимера, объемная фаза которого оставалась твердой.<sup>338</sup>

В последнее время стали интенсивно развиваться методы получения самоорганизованных структур из наночастиц с использованием биологических объектов: липидных трубок<sup>339</sup> или олигодезоксирибонуклеотидов, содержащих концевые тиольные группы,<sup>340 – 342</sup> которые являются эффективными организующими агентами в случае наночастиц золота. Биологические системы позволяют провести самосборку наночастиц несколькими способами;<sup>343</sup> например, для частиц золота успешным оказалось использование аналогов стрептавидина и биотина, позволяющих провести адсорбцию дисульфида биотина на наночастицах золота с последующим введением стрептавидина, либо связать дисульфид биотина со стрептавидином и адсорбировать комплекс на вводимых частицах. Сложность предложенной схемы оправдывается наличием большого числа аналогов биотина и стрептавидина, а также возможностью управлять структурой синтезированных наноагрегатов и получать непосредственно в растворе упорядоченные структуры наночастиц.

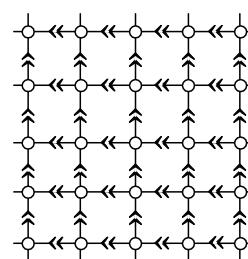


Рис. 14. Схема создания упорядоченных структур из наночастиц, модифицированных парами ПАВ, подобранными по принципу «ключ – замок».<sup>331, 332</sup>

## X. Заключение

Большое практическое значение наноразмерных коллоидных систем обусловило в последнее десятилетие существенный прогресс в их изучении. Современный уровень эксперимента позволил получать отдельные наночастицы заданного размера и исследовать их свойства. Успехи в синтезе и в изучении наночастиц дали возможность подтвердить теоретические модели, которые были созданы несколькими десятилетиями раньше, но не могли быть проверены, поскольку их разрабатывали для идеальных систем. Можно сказать, что высокий уровень, достигнутый в экспериментах по получению наночастиц, в настоящее время близок к пределу достижимого. Значительно усовершенствовались и методы изучения свойств наночастиц. Получена практически полная информация о строении наночастиц и динамике электронов в них. Все это позволило выйти на новый уровень понимания физико-химических процессов, протекающих в наноразмерных коллоидных системах.

Достигнутый прогресс, однако, породил и новые проблемы. Стала более очевидной определяющая роль поверхности в формировании свойств наночастиц. Вместе с тем возможности получения наночастиц с заданным характером поверхности остаются ограниченными. Не выяснено в должной мере влияние окружающей среды на свойства наноразмерных систем. Возникла необходимость в разработке теоретических подходов к описанию свойств наночастиц промежуточных размеров, для которых коллективная динамика электронов сменяется индивидуальной. Появилась потребность в разработке новых теоретических моделей, описывающих коллективные эффекты в ансамблях наночастиц, в том числе с учетом коллективизации их электронной компоненты. Пока отсутствуют даже модели, в которых динамика электронов в наночастицах рассматривается с учетом влияния лигандных (адсорбционных) оболочек. Здесь эксперимент пока значительно опережает теорию. Однако полученные к настоящему времени экспериментальные данные являются хорошей основой для развития более полной теории ансамблей наночастиц.

Автор выражает благодарность академику И.И.Моисееву, инициировавшему и стимулировавшему написание обзора, и члену-корреспонденту Ю.М.Полукарову, прочитавшему рукопись и сделавшему ряд полезных замечаний.

## Литература

- А.И.Гусев. *Нанокристаллические материалы, методы получения и свойства*. ИХХТ УрОРАН, Екатеринбург, 1998
- H.Gleiter. *Nova Acta Leopoldina NF*, **76** (303), 343 (1997)
- Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
- С.А.Неппайко. *Физические свойства малых металлических частиц*. Наукова думка, Київ, 1985
- G.B.Sergeev, M.A.Petrukhina. *Prog. Solid State Chem.*, **24**, 183 (1996)
- А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **66**, 750 (1997)
- Р.Ф.Хайрутдинов. *Успехи химии*, **67**, 125 (1998)
- B.C.Gates. *Chem. Rev.*, **95**, 511 (1995)
- O.Daub, W.Langel, C.Reiner, L.Kienle. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 753 (1997)
- H.Abe, K.P.Charle, B.Tesche, W.Schulze. *Chem. Phys.*, **68**, 137 (1982)
- K.Kimura, S.Bandow. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3578 (1983)
- K.Kimura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3093 (1987)
- N.Satoh, H.Hasegawa, K.Tsujii, K.Kimura. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2143 (1994)
- Y.Takeuchi, T.Ida, K.Kimura. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1322 (1997)
- S.Tohno, M.Itoh. *J. Aerosol Sci.*, **24**, 339 (1993)
- S.Tohno, M.Itoh, H.Takano. *J. Aerosol Sci.*, **25**, S39 (1994)
- S.Tohno, M.Itoh, S.Aono, H.Takano. *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 574 (1996)
- L.Dimesso, S.Humm, H.Fuess, H.Hahn. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1750 (1997)
- S.A.Harfénist, Z.L.Wang, M.M.Alvarez, I.Vezmar, R.L.Whetten. *J. Phys. Chem. B*, **100**, 13904 (1996)
- S.A.Harfénist, Z.L.Wang, M.M.Alvarez, I.Vezmar, R.L.Whetten. *Adv. Mater.*, **9**, 817 (1997)
- Е.Д.Щукин, А.В.Перцов, Е.А.Амелина. *Коллоидная химия*. Высш. шк., Москва, 1982
- Clusters and Colloids. From Theory to Applications*. (Ed. G.Schmid). VCH, New York, Weinheim, 1994
- Colloidal Gold. Principles, Methods, and Applications*. (Ed. M.A.Hayat). Academic Press, New York, 1989
- Н.Д.Журавлев, В.И.Ролдугин, А.П.Тихонов. *Коллоид. журн.*, **61**, 322 (1999)
- L.H.Dubois, R.G.Nuzzo. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 437 (1992)
- H.Giersig, P.Mulvaney. *Langmuir*, **9**, 3408 (1993)
- M.Brust, M.Walker, D.Bethell, D.J.Schiffrin, R.Whyman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994)
- M.Brust, J.Fink, D.Bethell, D.J.Schiffrin, C.J.Kiely. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1665 (1995)
- R.H.Terrill, T.A.Postlethwait, C.-h.Chen, C.-D.Poon, A.Terzis, A.Chen, J.E.Hutchison, M.R.Clark, G.Wingnall, J.D.Londono, R.Superfine, M.Falvo, C.S.Johnson Jr., E.T.Samulski, R.W.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12537 (1995)
- D.V.Leff, P.C.Ohara, J.R.Heath, W.M.Gelbart. *J. Phys. Chem.*, **99**, 7036 (1995)
- M.J.Hostetler, J.J.Stokes, R.W.Murray. *Langmuir*, **12**, 3604 (1996)
- R.L.Whetten, J.T.Khoury, M.M.Alvarez, S.Murthy, I.Vezmar, Z.L.Wang, P.W.Stephens, C.L.Cleveland, W.D.Luedtke, U.Landman. *Adv. Mater.*, **8**, 428 (1996)
- A.Badia, S.Singh, L.Demers, L.Cuccia, G.R.Brown, R.B.Lennox. *Chem. Eur. J.*, **2**, 359 (1996)
- S.R.Johnson, S.D.Evans, S.W.Mahon, A.Ulman. *Langmuir*, **13**, 51 (1997)
- M.M.Alvarez, J.T.Khoury, G.Schaaf, M.N.Shafiqullin, I.Vezmar, R.L.Whetten. *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 91 (1997)
- I.Vezmar, M.M.Alvarez, J.T.Khoury, B.E.Salisbury, M.N.Shafiqullin, R.L.Whetten. *Z. Phys. D*, **40**, 147 (1997)
- R.J.Arnold, J.P.Reilly. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1528 (1998)
- M.J.Hostetler, J.E.Wingate, C.-J.Zhong, J.E.Harris, R.W.Vachet, M.R.Clark, J.D.Londono, S.J.Green, J.J.Stokes, G.D.Wignall, G.L.Glish, M.D.Porter, N.D.Evans, R.W.Murray. *Langmuir*, **14**, 17 (1998)
- A.C.Templeton, S.Chen, S.M.Gross, R.W.Murray. *Langmuir*, **15**, 66 (1999)
- S.Chen, R.W.Murray. *Langmuir*, **15**, 682 (1999)
- S.Chen. *Langmuir*, **15**, 7551 (1999)
- T.Baum, D.Bethell, M.Brust, D.J.Schiffrin. *Langmuir*, **15**, 866 (1999)
- L.A.Porter Jr., D.Ji, S.L.Westcott, M.Graupe, R.S.Czernuszewicz, N.J.Halas, T.R.Lee. *Langmuir*, **14**, 7378 (1998)
- C.K.Yee, R.Jordan, A.Ulman, H.White, A.King, M.Rafailovich, J.Sokolov. *Langmuir*, **15**, 3486 (1999)
- F.Bensebaa, T.H.Ellis, E.Kruus, R.Voicu, Y.Zhou. *Langmuir*, **14**, 6579 (1998)
- J.R.Heath, C.M.Knobler, D.V.Leff. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 189 (1997)
- K.V.Sarathy, G.U.Kulkarni, C.N.R.Rao. *Chem. Commun.*, 537 (1997)
- A.Taleb, C.Petit, M.P.Pileni. *Chem. Mater.*, **9**, 950 (1997)
- S.Y.Kang, K.Kim. *Langmuir*, **14**, 226 (1998)
- A.N.Parikh, S.D.Gillmor, J.D.Beers, K.M.Beardmore, R.W.Cutts, B.I.Swanson. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2850 (1999)
- K.V.Sarathy, G.Raina, R.T.Yadav, G.U.Kulkarni, C.N.R.Rao. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9876 (1997)
- M.Boutonnet, J.Kizling, P.J.Stenius, G.Maire. *Colloids Surf.*, **5**, 209 (1982)
- D.Barnickel, A.Wokaun. *Mol. Phys.*, **69**, 1 (1990)
- D.Barnickel, A.Wokaun, W.Sager, H.-F.Eicke. *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 80 (1992)
- C.Petit, P.Lixon, M.-P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12974 (1993)
- X.M.Lin, C.M.Sørensen, K.J.Klabunde, G.C.Hadjipanayis. *Langmuir*, **14**, 7140 (1998)
- J.P.Wilcoxon, P.P.Provencio. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9809 (1999)

58. H.Herrig, R.Hempelmann. *Mater. Lett.*, **27**, 287 (1996)
59. Ch.Bruch, J.K.Krüger, H.-J.Unruch, W.Krauss, B.Zimmermaier, Ch.Beck, R.Hempelmann. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1761 (1997)
60. V.Cabra, V.Pillai, B.K.Miskra. *Langmuir*, **11**, 3307 (1995)
61. W.Härtl, Ch.Beck, M.Roth, F.Meger, R.Hempelman. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1714 (1997)
62. I.Lisiecki, M.P.Pileni. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3887 (1993)
63. I.Lisiecki, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **99**, 5077 (1995)
64. I.Lisiecki, F.Billoudet, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4160 (1996)
65. M.P.Pileni. *Langmuir*, **13**, 3266 (1997)
66. M.P.Pileni. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1578 (1997)
67. M.P.Pileni, T.Gulik-Krzywicki, J.Tanori, A.Filankembo, J.C.Dedieu. *Langmuir*, **14**, 7359 (1998)
68. C.Tojo, M.C.Blanco, M.A.Lopez-Quintela. *Langmuir*, **13**, 4527 (1997)
69. C.Tojo, M.C.Blanco, M.A.Lopez-Quintela. *J. Non-Cryst. Solids*, **235–237**, 688 (1998)
70. Y.Li, C.-W.Park. *Langmuir*, **15**, 952 (1999)
71. L.Qi, J.Ma, J.Shen. *J. Colloid Interface Sci.*, **186**, 498 (1997)
72. M.Ji, X.Chen, C.M.Wai, J.L.Fulton. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2631 (1999)
73. А.А.Докучаев, Т.Г.Мясоедова, А.А.Ревина. *Химия высоких энергий*, **31**, 353 (1997)
74. А.А.Ревина, Е.М.Егорова, А.Д.Каратаева. *Журн. физ. химии*, **73**, 1897 (1999)
75. Y.Yu, S.Chang, C.Lee, C.R.C.Wang. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 34 (1997)
76. M.B.Mohamed, K.Z.Ismail, S.Link, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9370 (1998)
77. N.T.Tran, M.Kawano, D.R.Powell, L.F.Dahl. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10986 (1998)
78. M.N.Vargaftik, V.P.Zagorodnikov, I.P.Stolyarov, I.I.Moiseev, V.A.Likhobolov, D.I.Kochubey, A.L.Chuvalin, V.I.Zaikovsky, K.I.Zamaraev, G.I.Timopheeva. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 937 (1985)
79. М.Н.Варгафтик, В.П.Загородников, И.П.Столяров, В.А.Лихоболов, А.Л.Чувилин, В.И.Зайковский, Д.И.Кочубей, Г.И.Тимофеева, К.И.Замараев, И.И.Моисеев. *Докл. АН СССР*, **284**, 896 (1985)
80. M.N.Vargaftik, V.P.Zagorodnikov, I.P.Stolarov, I.I.Moiseev, D.I.Kochubey, V.A.Likhobolov, A.L.Chuvalin, K.I.Zamaraev. *J. Mol. Catal.*, **53**, 315 (1989)
81. L.J.de Jongh. *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 393 (1998)
82. G.Schmid, B.Morun, J.-O.Malm. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 778 (1989)
83. G.Schmid. *Polyhedron*, **7**, 2321 (1988)
84. G.Schmid, S.Emde, V.Maihack, W.Meyer-Zaika, St.Peschel. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **107**, 95 (1996)
85. G.Schmid. *Chem. Rev.*, **92**, 1709 (1992)
86. B.N.Novgorodov, D.I.Kochubey, M.N.Vargaftik. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.*, **405**, 351 (1998)
87. V.V.Volkov, G.van Tendeloo, M.N.Vargaftik, I.P.Stolyarov, I.I.Moiseev. *Mendeleev Commun.*, 187 (1993)
88. V.V.Volkov, G.van Tendeloo, M.N.Vargaftik, I.I.Moiseev. *J. Cryst. Growth*, **132**, 359 (1993)
89. I.I.Moiseev, M.N.Vargaftik, V.V.Volkov, G.A.Tsirkov, N.V.Cherkashina, V.M.Novotortsev, O.G.Ellert, I.A.Petrurenko, A.L.Chuvalin, A.V.Kvit. *Mendeleev Commun.*, 87 (1995)
90. A.Henglein. *Chem. Rev.*, **89**, 1861 (1989)
91. B.G.Ershov, E.Janata, A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **97**, 339 (1993)
92. B.G.Ershov, E.Janata, A.Henglein, A.Fojtik. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4589 (1993)
93. Б.Г.Ершов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 259 (1997)
94. J.Belloni. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1**, 184 (1996)
95. A.Henglein, D.Meisel. *Langmuir*, **14**, 7392 (1998)
96. A.Henglein, M.Giersig. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9533 (1999)
97. A.Takami, H.Kurita, S.Koda. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1226 (1999)
98. Б.Г.Ершов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1 (1999)
99. K.Esumi, A.Suzuki, N.Aihara, K.Usui, K.Torigoe. *Langmuir*, **14**, 3157 (1998)
100. T.Yonezawa, N.Toshima. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 4111 (1995)
101. M.Treguer, C.de Cointet, H.Remita, J.Khatouri, M.Mostafavi, J.Amblard, J.Belloni, R.de Keyzer. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4310 (1998)
102. M.Michaelis, A.Henglein, P.Mulvaney. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6212 (1994)
103. N.A.Dhas, C.P.Raj, A.Gedanken. *Chem. Mater.*, **10**, 1446 (1998)
104. J.S.Bradley, E.Hill, M.E.Leonowicz, H.Witzke. *J. Mol. Catal.*, **41**, 59 (1987)
105. S.Kapoor. *Langmuir*, **14**, 1021 (1998)
106. W.Wang, X.Chen, S.Efrima. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7238 (1999)
107. C.Roos, M.Schmidt. *Adv. Mater.*, **11**, 761 (1999)
108. S.Chen, K.Kimura. *Langmuir*, **15**, 1075 (1999)
109. M.Y.Han, C.H.Quek, W.Huang, C.H.Cheow, L.M.Gan. *Chem. Mater.*, **11**, 1144 (1999)
110. J.N.Golden, H.Deng, F.J.DiSlavo, J.M.J.Frech, P.M.Tompson. *Science*, **268**, 1463 (1995)
111. J.J.Watkins, T.J.McCarthy. *Chem. Mater.*, **7**, 1991 (1995)
112. N.Toshima, T.Yonezawa, K.Kushihashi. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 2537 (1993)
113. K.Meguro, Y.Nakamura, Y.Hayashi, M.Torizuka, K.Esumi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 347 (1988)
114. T.L.Morkved, P.Wiltzius, H.M.Jaeger, D.G.Grier, T.A.Witten. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 422 (1994)
115. M.Antonietti, A.Thünemann, E.Wenz. *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 795 (1996)
116. L.Bronstein, D.Chernyshov, P.Valetsky, N.Tkachenko, H.Lemmetyinen, J.Hartman, S.Förster. *Langmuir*, **15**, 83 (1999)
117. C.-W.Chen, M.Akashi. *Langmuir*, **13**, 6465 (1997)
118. О.Е.Литманович, А.Г.Богданов, А.А.Литманович, И.М.Паписов. *Высокомол. соединения*, **39Б**, 1875 (1997)
119. О.Е.Литманович, И.М.Паписов. *Высокомол. соединения*, **41А**, 1824 (1999)
120. W.Yu, H.Liu. *Chem. Mater.*, **10**, 1205 (1998)
121. V.M.Cepak, J.C.Hulteen, G.Che, K.B.Jirage, B.B.Lakshmi, E.R.Fisher, C.R.Martin, H.Yoneyama. *Chem. Mater.*, **9**, 1065 (1997)
122. V.M.Cepak, C.R.Martin. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9985 (1998)
123. M.L.Sandrock, C.D.Pibel, F.M.Geiger, C.A.Foss Jr. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2668 (1999)
124. J.V.Zoval, J.Lee, S.Gorer, R.M.Penner. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1166 (1998)
125. E.S.Shapiro, O.P.Tkachenko, N.Jaeger, G.Schulz-Ekloff, W.Grinert. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3798 (1998)
126. C.W.Hills, M.S.Nashner, A.I.Frenkel, J.R.Shapley, R.G.Nuzzo. *Langmuir*, **15**, 690 (1999)
127. A.Martino, S.A.Yamanaka, J.S.Kawola, D.A.Loy. *Chem. Mater.*, **9**, 423 (1997)
128. J.-H.Gwak, S.-J.Kim, M.Lee. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7699 (1998)
129. H.Yanagi, S.Mashiko, L.A.Nagahara, H.Tokumoto. *Chem. Mater.*, **10**, 1258 (1998)
130. G.Ennas, A.Meij, A.Musinu, G.Piccaluga, G.Pinna, S.Solinis. *J. Non-Cryst. Solids*, **232–234**, 587 (1998)
131. M.L.Anderson, C.A.Morris, R.M.Stroud, C.I.Merzbacher, D.R.Rolison. *Langmuir*, **15**, 674 (1999)
132. S.Bharathi, N.Fishelson, O.Lev. *Langmuir*, **15**, 1929 (1999)
133. S.Efrima, B.V.Bronk. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5947 (1998)
134. K.Esumi, J.Hara, N.Aihara, K.Usui, K.Torigoe. *J. Colloid Interface Sci.*, **208**, 578 (1998)
135. G.S.Attard, P.N.Bartlett, N.R.B.Coleman, J.M.Elliott, J.R.Owen. *Langmuir*, **14**, 7340 (1998)
136. Y.Zhou, S.H.Yu, X.P.Cui, C.Y.Wang, Z.Y.Chen. *Chem. Mater.*, **11**, 545 (1999)
137. P.Hoenberg, W.Kohn. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **136**, 864 (1964)
138. W.Kohn, L.J.Sham. *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965)
139. *Достижения электронной теории металлов. Т. 1.* (Под ред. П.Ципе, Г.Леманна). Мир, Москва, 1984.
140. H.English, R.English. *Phys. Status Solidi*, **124**, 373 (1983)
141. E.H.Lieb. *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 457 (1981)
142. J.P.Pedrew, R.G.Parr, M.Levy, J.L.Balduz. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1691 (1981)
143. R.O.Jones, O.Gunnarsson. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 689 (1989)
144. C.O.Almbladh, U.von Barth. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **31**, 3231 (1985)

145. J.P.Perdew, W. Yue. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **33**, 8800 (1986)
146. J.P.Perdew. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **33**, 8822 (1986)
147. A.D.Becke. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)
148. C.Lee, W.Yang, R.G.Parr. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **37**, 785 (1988)
149. J.P.Perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh, C.Fiolhais. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **46**, 6671 (1992)
150. O.V.Gritsenko, E.J.Baerends. *Phys. Rev. A*, **54**, 1957 (1996)
151. P.Süle, O.V.Gritsenko, A.Nagy, E.J.Baerends. *J. Chem. Phys.*, **103**, 10085 (1995)
152. A.D.Becke. *J. Chem. Phys.*, **104**, 1040 (1996)
153. В.И.Ролдугин, Г.А.Мартынов. *Поверхность*, (2), 19 (1988)
154. M.Durand, P.Schuck, X.Vinas. *Phys. Rev. A*, **36**, 1824 (1987)
155. K.Takatsuka. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 503 (1988)
156. M.Casas, H.Kravine, J.Marorell. *Eur. J. Phys.*, **12**, 105 (1991)
157. J.Martorell, E.Moya de Guerra. *Ann. Phys.*, **158**, 1 (1984)
158. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Квантовая механика*. Наука, Москва, 1977
159. E.P.Wigner. *Phys. Rev.*, **40**, 749 (1932)
160. В.П.Силин. *Введение в кинетическую теорию газов*. Наука, Москва, 1971
161. B.V.Derjaguin, V.I.Roldugin. *Surf. Sci.*, **159**, 69 (1985)
162. Л.К.Григорьевна, Н.С.Лидоренко, Э.Л.Нагаев, С.П.Чижик. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **91**, 1050 (1986)
163. Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский. *Статистическая физика. Ч. 2*. Наука, Москва, 1978
164. R.Balian, C.Bloch. *Ann. Phys.*, **60**, 401 (1970)
165. R.Kubo. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**, 975 (1962)
166. Л.П.Горьков, Г.М.Элиашберг. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **48**, 1407 (1965)
167. E.P.Wigner. *Ann. Math.*, **53**, 36 (1951)
168. E.P.Wigner. *Ann. Math.*, **62**, 548 (1955)
169. F.J.Dyson. *J. Math. Phys.*, **3**, 140 (1962)
170. M.L.Mehta, F.J.Dyson. *J. Math. Phys.*, **4**, 713 (1963)
171. К.Б.Ефетов. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **83**, 833 (1982)
172. M.L.Mehta. *Random Matrices*. Academic Press, Boston, 1991
173. R.Denton, B.Mühllegel, D.J.Scalapino. *Phys. Rev.*, **7**, 3589 (1973)
174. E.J.Baerends, O.V.Gritsenko. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5383 (1997)
175. W.A.de Heer. *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 611 (1993)
176. M.Brack. *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 677 (1993)
177. W.Ekardt, Z.Penzar. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **38**, 4273 (1988)
178. W.Ekardt, Z.Penzar. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **43**, 1322 (1991)
179. Э.Л.Нагаев. *Письма в ЖЭТФ*, **48**, 441 (1988)
180. В.К.Иванов, А.Н.Ипатов, В.А.Харченко. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **109**, 902 (1996)
181. В.К.Иванов, В.А.Харченко, М.А.Жижин. *Письма в ЖЭТФ*, **60**, 345 (1994)
182. D.M.Wood, D.Stroud. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **28**, 4374 (1983)
183. M.P.A.Fisher, M.Wortis. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **29**, 6252 (1984)
184. I.T.Iakubov, A.G.Khrapak, V.V.Pogosov, S.A.Trigger. *Solid State Commun.*, **56**, 709 (1985)
185. I.T.Iakubov, A.G.Khrapak, V.V.Pogosov, S.A.Trigger. *Solid State Commun.*, **60**, 377 (1986)
186. Л.И.Куркина, О.В.Фарберович. *Физика твердого тела*, **38**, 1416 (1996)
187. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Статистическая физика. Ч. 1*. Наука, Москва, 1976
188. Y.Volokitin, J.Sinzig, L.J.de Jongh, G.Schmid, M.N.Vargaftik, I.I.Moiseev. *Nature (London)*, **384**, 621 (1996)
189. Y.E.Volokitin. Dr. Thesis. Leiden, 1997
190. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. *Поверхностные силы*. Наука, Москва, 1985
191. В.И.Ролдугин, Б.В.Дерягин. *Докл. АН СССР*, **270**, 642 (1983)
192. В.И.Ролдугин. *Поверхность*, (2), 126 (1985)
193. В.И.Ролдугин, Б.В.Дерягин. *Колloid. журн.*, **47**, 322 (1985)
194. Б.В.Дерягин, Л.Ф.Леонов, В.Н.Яшин. *Докл. АН СССР*, **273**, 122 (1983)
195. B.V.Derjaguin, L.F.Leonov, V.I.Roldugin. *J. Colloid Interface Sci.*, **108**, 207 (1985)
196. U.Kreibig, M.Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin, 1995
197. U.Kreibig. In *Handbook of Optical Properties. Optics of Small Particles, Interfaces, and Surfaces*. Vol. 2. (Eds R.Hummel, P.Wiβmann). CRC Press, Boca Raton, FL, 1997. P. 145
198. D.C.Ralph, C.T.Black, M.Tinkham. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3241 (1995)
199. C.T.Black, D.C.Ralph, M.Tinkham. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 688 (1996)
200. M.A.Alvarez, J.T.Khoury, T.G.Schaaff, M.N.Shafiqullin, I.Vezmar, R.L.Whetten. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3706 (1997)
201. U.Kreibig, A.Hilger, H.Hövel, M.Quinten. In *Large Clusters of Atoms and Molecules*. (Ed. T.P.Martin). Kluwer Academic, Dordrecht, 1996. P. 477
202. Б.М.Сергеев, В.А.Касаинин, Е.А.Литманович, Г.Б.Сергеев. *Колloid. журн.*, **61**, 712 (1999)
203. J.Rothe, J.Hormes, H.Bönnemann, W.Brijoux, K.Siepen. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6019 (1998)
204. H.Hövel, S.Fritz, A.Hilger, U.Kreibig, M.Vollmer. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 18178 (1993)
205. K.-P.Charle, F.Frank, W.Shulze. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 350 (1984)
206. К.А.Сальседо, В.В.Цветков, В.Д.Ягодовский. *Журн. физ. химии*, **64**, 1858 (1990)
207. А.В.Топорко, В.В.Цветков, В.Д.Ягодовский, А.Исса. *Журн. физ. химии*, **69**, 867 (1995)
208. А.В.Топорко, В.В.Цветков, В.Д.Ягодовский, А.Исса. *Журн. физ. химии*, **71**, 1095 (1997)
209. С.К.Донкеган, В.В.Цветков, Н.Ю.Исаева, В.Д.Ягодовский. *Журн. физ. химии*, **73**, 1298 (1999)
210. U.Kreibig, M.Gartz, A.Hilger. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1593 (1997)
211. A.Kawabata, R.Kubo. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 1765 (1966)
212. R.Ruppin, H.Yatom. *Phys. Status Solidi B*, **74**, 647 (1976)
213. D.M.Wood, N.W.Ashcroft. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **25**, 6255 (1982)
214. А.Г.Лесский, В.Е.Пастернак, А.А.Юшканов. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **83**, 310 (1982)
215. П.М.Томчук, Б.П.Томчук. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **112**, 661 (1997)
216. T.Götz, W.Hoheisel, M.Vollmer, F.Träger. *Z. Phys. D*, **33**, 133 (1995)
217. A.M.Bonch-Bruevich, T.A.Vartanyan, Yu.N.Maksimov, S.G.Przhibelskii, V.V.Khromov. *Surf. Sci.*, **307/309**, 350 (1994);
218. W.Hoheisel, M.Vollmer, F.Träger. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 17463 (1993)
219. R.Monreal, S.P.Apell. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **41**, 7852 (1990)
220. F.Stietz, M.Stucke, J.Viereck, T.Wenzel, F.Träger. *Surf. Sci.*, **389**, L1153 (1997)
221. T.Götz, M.Bergt, W.Hoheisel, F.Träger, M.Stucke. *Appl. Phys. A*, **64**, 149 (1997)
222. H.Bönnemann, G.Braun, W.Brijoux, R.Brinkmann, A.Schulze Tilling, K.Seevogel, K.Siepen. *J. Organomet. Chem.*, **520**, 143 (1996)
223. K.Esumi, M.Wakabayashi, K.Torigoe. *Colloids Surf. A*, **109**, 55 (1996)
224. M.T.Reets, W.Helbig, A.Quaiser. *Chem. Mater.*, **7**, 2227 (1995)
225. H.Bönnemann, W.Brijoux. In *Advanced Catalysts and Nanosstructured Materials*. (Ed. W.R.Moser). Academic Press, New York, 1996. P. 165
226. A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5457 (1993)
227. P.Mulvaney. *Langmuir*, **12**, 788 (1996)
228. J.A.Creighton, D.G.Eadon. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 3881 (1991)
229. A.Henglein, Ch.Brancewicz. *Chem. Mater.*, **9**, 2164 (1997)
230. P.Galletto, P.F.Brevet, H.H.Girault, R.Antoine, M.Broyer. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8706 (1999)
231. F.W.Vance, B.I.Lemon, J.T.Hupp. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10091 (1998)
232. Y.-P.Sun, J.E.Riggs, H.W.Rollins, R.Guduru. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 77 (1999)
233. C.D.Keating, K.K.Kovaleski, M.J.Natan. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9414 (1998)
234. M.Quinten, D.Schönauer, U.Kreibig. *Z. Phys. D*, **12**, 512 (1989)
235. U.Kreibig. *Z. Phys. D*, **3**, 239 (1986)

236. H.M.Lindsay, M.J.Lin, D.A.Weitz, P.Sheng, Z.Chen. *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **83**, 153 (1991)
237. В.В.Высоцкий, В.И.Ролдугин. *Коллоид. журн.*, **60**, 729 (1998)
238. V.V.Vysotsky, V.I.Roldughin. *Colloid Surf.*, **160**, 171 (1999)
239. В.М.Шалаев, М.И.Штокман. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **92**, 509 (1987)
240. В.А.Маркель, Л.С.Муратов, М.И.Штокман. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **98**, 819 (1990)
241. H.Hasegawa, N.Satoh, K.Tsujii, K.Kimura. *Z. Phys. D*, **20**, 325 (1991)
242. H.Eckstein, U.Kreibig. *Z. Phys. D*, **26**, 2391993
243. C.Kimura. *J. Phys. Chem.*, **98**, 11997 (1994)
244. V.V.Slabko, S.V.Karpov, V.I.Zaitsev, A.K.Popov, G.B.Shevina. *J. Phys. Condens. Matter*, **5**, 7231 (1993)
245. С.В.Карпов, А.К.Попов, В.В.Слабко, Г.Б.Шевнина. *Коллоид. журн.*, **57**, 199 (1995)
246. С.В.Карпов, А.Л.Басько, С.В.Кошелев, А.К.Попов, В.В.Слабко. *Коллоид. журн.*, **59**, 765 (1997)
247. С.В.Карпов, А.К.Попов, В.В.Слабко. *Изв. АН. Сер. физ.*, **60**, №6, 43 (1996)
248. K.Torigoe, K.Esumi. *Langmuir*, **8**, 59 (1992)
249. A.Henglein. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 903 (1995)
250. A.Henglein. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1562 (1997)
251. S.Wang, H.Xin. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5681 (2000)
252. V.Vijayakrishnan, A.Chainani, D.D.Sarma, C.N.R.Rao. *J. Phys. Chem.*, **96**, 8679 (1992)
253. D.V.Leff, L.Brandt, J.R.Heath. *Langmuir*, **12**, 4723 (1996)
254. L.Genzel, T.P.Martin, U.Kreibig. *Z. Phys. B*, **21**, 339 (1975)
255. W.P.Halperin. *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 533 (1986)
256. A.Henglein. *Israel J. Chem.*, **33**, 77 (1993)
257. E.J.Heilweil, R.M.Hochstrasser. *J. Chem. Phys.*, **82**, 4762 (1985)
258. T.W.Roberti, B.A.Smith, J.Z.Zhang. *J. Chem. Phys.*, **102**, 3860 (1995)
259. A.E.Faulhaber, B.A.Smith, J.K.Andersen, J.Z.Zhang. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **283**, 25 (1996)
260. J.Z.Zhang, B.A.Smith, A.E.Faulhaber, J.K.Andersen, T.J.Rosales. *Ultrafast Proces. Spectrosc.*, **9**, 561 (1996)
261. R.H.M.Groeneveld, R.Sprik, A.Lagendijk. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 784 (1990)
262. S.D.Borson, J.G.Fujimoto, E.P.Ippen. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1962 (1987)
263. E.D.Belotskii, P.M.Tomchuk. *Int. J. Electronics*, **73**, 955 (1992)
264. S.A.Gorban', S.A.Nepijko, P.M.Tomchuk. *Int. J. Electronics*, **70**, 485 (1991)
265. T.S.Ahmadi, S.L.Logunov, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **100**, 8053 (1996)
266. M.Perner, P.Bost, T.Pauck, G.von Plessen, J.Feldmann, U.Becker, M.Menning, J.Postendorfer, M.Schmitt, H.Schmidt. *Springer Ser. Chem. Phys.*, **62**, 473 (1996)
267. M.J.Feldstein, C.D.Keating, Y.-H.Liau, M.J.Natan, N.F.Scherer. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6638 (1997)
268. J.H.Hodak, I.Martini, G.V.Hartland. *Chem. Phys. Lett.*, **284**, 135 (1998)
269. P.V.Kamat, M.Flumiani, G.V.Hartland. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3123 (1998)
270. J.H.Hodak, I.Martini., G.V.Hartland. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6958 (1998)
271. A.Stella., M.Nisoli, S.De Silvestri, O.Svelto, G.Lanzani, P.Cheyssac, R.Kofman. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 15497 (1996)
272. K.Fauth, H.Kreibig, G.Schmid. *Z. Phys. D*, **20**, 297 (1991)
273. B.A.Smith, J.Z.Zhang, U.Giebel, G.Schmid. *Chem. Phys. Lett.*, **270**, 139 (1997)
274. R.E.Benfield., J.A.Creighton, D.G.Eadon, G.Schmid. *Z. Phys. D*, **12**, 533 (1989)
275. J.H.Hodak, I.Martini., G.V.Hartland. *J. Chem. Phys.*, **108**, 9210 (1998)
276. A.Tamura, K.Higeta, T.Ichinokawa. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **15**, 4975 (1982)
277. H.Fujiwara, S.Yanagida, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2589 (1999)
278. H.R.Zeller, I.Giaver. *Phys. Rev.*, **181**, 789 (1969)
279. Л.С.Кузьмин, К.К.Лихарев. *Письма в ЖЭТФ*, **45**, 389 (1987)
280. J.B.Barner, S.T.Ruggiero. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 109 (1987)
281. P.J.M.van Bentum, R.T.M.Smokers, H.van Kempen. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2543 (1988)
282. R.Wilkins, E.Ben-Jacob, R.C.Jaclevic. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 801 (1989)
283. R.S.Ingram, M.J.Hostetler, R.W.Murray, T.G.Schaaff, J.T.Khoury, R.L.Whetten, T.P.Begioni, D.K.Guthrie, P.N.First. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9279 (1997)
284. T.Sato, H.Ahmed. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2759 (1997)
285. D.L.Klein, P.L.McEuen, J.E.B.Katari, R.Roth, A.P.Alivisatos. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2574 (1996)
286. L.C.Brousseau., Q.Zhao, D.A.Shultz, D.L.Feldheim. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7645 (1998)
287. S.Chen, R.W.Murray, S.W.Feldberg. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9898 (1998)
288. S.-T.Yau, P.Mulvaney, W.Xu, G.M.Spinks. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **57**, R15124 (1998)
289. S.P.Gubin, E.S.Soldatov, A.S.Trifonov, V.V.Khanin. *Mendeleev Commun.*, **30** (1997)
290. Л.И.Глазман, К.А.Матвеев. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **98**, 1834 (1990)
291. C.Weisbuch, B.Binter. *Quantum Semiconductor Structures*. Academic Press, New York, 1991
292. A.P.Alivisatos. *Science*, **271**, 933 (1996)
293. L.Banyai, S.W.Koch. *Semiconductor Quantum Dots*, Word Scientific, Singapore, 1993
294. H.Bruno. *Surf. Sci. Rep.*, **31**, 121 (1998)
295. G.Fucks, P.Melinon, F.Santos Aires, M.Treilleux, B.Cabaud, A.Hoareau. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **44**, 3926 (1991)
296. H.Haberland, Z.Insepov, M.Moseler. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 11061 (1995)
297. A.Perez, P.Melinon, V.Dupuis, P.Jensen, B.Prevel, J.Tuaillon, L.Bardotti, C.Martet, M.Treilleux, M.Broyer, M.Pellarin, J.L.Vaille, B.Palpant, J.Lerme. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **30**, 709 (1997)
298. P.Jensen. *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1695 (1999)
299. J.A.Dagata, J.Schneir, H.H.Harary, C.J.Evans, M.T.Postek, J.Bennet. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 201 (1990)
300. H.Sugimura, T.Uchida, N.Kitamura, H.Masuhara. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4352 (1994)
301. N.Kramer, H.Brik, J.Jorristma, C.Schönenberger. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1325 (1995)
302. E.S.Snow, P.M.Campbell. *Science*, **270**, 1639 (1995)
303. J.C.Hulteen, D.A.Treichel, M.T.Smith, M.L.Duval, T.R.Jensen, R.P.van Duyne. *J. Phys. Chem.*, **103**, 3854 (1999)
304. J.C.Schoer, R.M.Crooks. *Langmuir*, **13**, 2323 (1997)
305. S.-W.Tam-Chang, H.A.Biebuyck, G.H.Whiteside, N.Jeon, R.J.Nuzzo. *Langmuir*, **11**, 4371 (1995)
306. E.Delamarche, A.C.F.Hool, B.Michel, S.Wilkes, M.Despont, M.E.Welland, H.Biebuyck. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9263 (1997)
307. J.Boneberg, F.Burmeister, C.Schäfle, P.Leiderer, D.Reim, A.Fery, S.Herminghaus. *Langmuir*, **13**, 7080 (1997)
308. C.B.Murray, C.R.Kagan, M.G.Bawendi. *Science*, **270**, 1335 (1995)
309. H.Weller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1079 (1996)
310. D.Bethell, M.Brust, D.J.Schiffrian, C.J.Kiely. *J. Electroanal. Chem.*, **409**, 137 (1996)
311. R.P.Andres, J.D.Bielefeld, J.I.Henderson, D.B.Janes, V.R.Kolaguta, C.P.Kubiak, W.J.Mahoney, R.G.Osifchin. *Science*, **273**, 1690 (1996)
312. Z.L.Wang, S.A.Harfenist, I.Vezmar, R.L.Whetten, J.Bentley, N.D.Evans, K.B.Alexander. *Adv. Mater.*, **10**, 808 (1998)
313. P.C.Obara, D.V.Leff, J.R.Heath, W.M.Gelbart. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3466 (1995)
314. A.Badia, L.Cuccia, L.Demers, F.Morin, R.B.Lennox. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2682 (1997)
315. S.Murthy, Z.L.Wang, R.L.Whetten. *Philos. Mag. Lett.*, **75**, 321 (1997)
316. M.D.Musick, C.D.Keating, M.H.Keefe, M.J.Natan. *Chem. Mater.*, **9**, 1499 (1997)
317. P.C.Obara, J.R.Heath, W.M.Gelbart. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1078 (1997)
318. M.Brust, D.Bethell, D.J.Schiffrian, C.J.Kiely. *Adv. Mater.*, **7**, 795 (1995)
319. J.Fink, C.J.Kiely, D.Bethell, D.J.Schiffrian. *Chem. Mater.*, **10**, 922 (1998)

320. Z.L.Wang. *Adv. Mater.*, **10**, 13 (1998)
321. Z.L.Wang, S.A.Harfénist, R.L.Whetten, J.Bentley, N.D.Evans. *J. Chem. Phys. B*, **102**, 3068 (1998)
322. W.D.Luedtke, U.Landman. *J. Phys. Chem.*, **100**, 13323 (1996)
323. B.A.Korgel, S.Fullam, S.Connolly, D.Fitzmaurice. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8379 (1998)
324. W.M.Gelbart, R.P.Sear, J.R.Heath, S.Chaney. *Faraday Discuss.*, **112**, 299 (1999)
325. X.M.Lin, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde. *Chem. Mater.*, **11**, 198 (1999)
326. A.Taleb, C.Petit, M.P.Pileni. *J. Chem. Phys. B*, **102**, 2214 (1998)
327. J.J.Shiang, J.R.Heath, C.P.Collier, R.J.Saykally. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3425 (1998)
328. A.H.Lu, G.H.Lu, A.M.Kessinger, C.A.Foss Jr. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9139 (1997)
329. L.-Z.Wang, J.-L.Shi, W.-H.Zhang, M.-L.Ruan, J.Yu, D.-S.Yan. *Chem. Mater.*, **11**, 3015 (1999)
330. K.Bandyopadhyay, V.Patil, K.Vijayamohan, M.Sastray. *Langmuir*, **13**, 5244 (1997)
331. S.N.Rao, D.Fitzmaurice. *Helv. Chim. Acta*, **81**, 902 (1998)
332. L.Cusack, R.Rizza, A.Gorelov, D.Fitzmaurice. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 848 (1997)
333. F.C.Meldrum, N.Kotov, J.H.Fendler. *Chem. Mater.*, **7**, 1112 (1995)
334. M.Giersig, P.Mulvaney. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6334 (1993)
335. M.Trau, D.A.Saville, I.A.Aksay. *Langmuir*, **13**, 6375 (1997)
336. J.P.Spatz, A.Rouscher, M.Moller. *Adv. Mater.*, **8**, 337 (1996)
337. R.W.Zehner, W.A.Lopes, T.L.Morkved, H.M.Jaeger, L.R.Sita. *Langmuir*, **14**, 241 (1998)
338. В.М.Рудой, И.В.Яминский, О.В.Дементьева, В.А.Огарев. *Коллоид. журнал.*, **61**, 861 (1999)
339. S.L.Burkett, S.Mann. *Chem. Commun.*, 321 (1996)
340. A.P.Alivisatos, K.P.Johnsson, X.Peng, T.E.Wilson, C.J.Loweth, M.P.Bruchez Jr., P.G.Schultz. *Nature (London)*, **382**, 609 (1996)
341. C.A.Mirkin, R.L.Letsinger, R.C.Mucic, J.J.Storhoff. *Nature (London)*, **382**, 607 (1996)
342. R.C.Mucic, J.J.Storhoff, C.A.Mirkin, R.L.Letsinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12674 (1998)
343. S.Connolly, D.Fitzmaurice. *Adv. Mater.*, **11**, 1202 (1999)

## QUANTUM-SIZE COLLOID METAL SYSTEMS

**V.I.Roldugin**

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences  
31, Leninsky prosp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952–5308*

Methods for the preparation of nano-sized metal particles are considered. Theoretical approaches to the analysis of electron behaviour in systems with quantum-size effects are outlined. The results of experimental investigations of the thermodynamic and optical characteristics of small metal particles and thin films are presented. The data of experiments on the electron dynamics in single nanoparticles and nanoparticle ensembles are described. The self-organisation of nanoparticles into supported ordered structures is considered.

Bibliography — 343 references.

Received 22nd May 2000