

Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии

Б.Д.Сумм, Н.И.Иванова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс 932–8846

Рассмотрены экспериментальные методы и теоретические положения коллоидной химии, которые могут достаточно эффективно использоваться в нанохимии и нанотехнологии. Выделены основные типы дисперсных систем, которые могут рассматриваться как наносистемы. Описаны некоторые методы получения коллоидных наносистем. Рассмотрены условия экстраполяции феноменологических законов коллоидной химии на нанообъекты. Приведены примеры самоорганизованных коллоидных структур.
Библиография — 205 ссылок.

Оглавление

I. Введение	995
II. Ультрадисперсные системы	996
III. Образование ультрадисперсных систем	997
IV. Строение и форма ультрадисперсных частиц	1000
V. Теоретические концепции коллоидной химии в нанохимии	1001
VI. Самоорганизованные коллоидные структуры	1003
VII. Заключение	1005

I. Введение

Наносистемы по принятой в коллоидной химии классификации относятся к ультрадисперсным коллоидным системам с размерами частиц, лежащими в интервале от 1 до 100 нм.^{1–3} Эта область размеров соответствует предельной степени дисперсности, при которой коллоидная система еще сохраняет одно из главных своих свойств — гетерогенность. По оценкам П.А.Ребиндера⁴ предельно малый размер фазовых дисперсных частиц составляет около 1 нм (3–5 молекулярных диаметров).

Для установления связей между коллоидной химией и нанохимией целесообразно вспомнить об основных этапах развития коллоидной химии. После пионерских исследований М.Фарадея (1857 г.), в которых впервые были получены устойчивые коллоидные растворы (золи) высокодисперсного красного золота, именно эти системы с размером частиц порядка 5–100 нм были в центре внимания многих физиков и химиков второй половины XIX в. и начала XX в. Экспериментальные и теоретические исследования различных свойств коллоидных растворов привели к открытию основных законов коллоидной химии — закона броуновского движения и диффузии коллоидных частиц (А.Эйнштейн), гетерогенной природы коллоидных растворов (Р.Зигмонди),

седиментационно-диффузионного равновесия дисперсий в поле силы тяжести (Ж.Перрен) и в центрифуге (Т.Сведберг), светорассеяния (Дж.Рэлей), коагуляции золей электролитами (Г.Шульце и В.Гарди). Изучение свойств коллоидных растворов разнообразных веществ позволило установить фундаментальный принцип универсальности коллоидного состояния (П.Веймарн).⁵

Ведущие ученые в области коллоидной химии этого периода прекрасно понимали принципиальную важность систематического изучения систем с высокой дисперсностью, однако экспериментальные методы того времени еще не обладали достаточно высокой разрешающей способностью, в особенности для выяснения строения ультрадисперсных частиц. Возможно, именно это обстоятельство способствовало смещению пика исследований в сторону дисперсных систем с более крупными частицами (пены, эмульсии, суспензии, аэрозоли) и структурированных систем (гели, коагуляционные и кристаллизационные структуры).

Появление во второй половине XX в. высокоразрешающих методов изучения строения веществ (ЯМР, электронная и атомно-силовая микроскопия, специальная техника для измерения очень малых поверхностных натяжений вплоть до 10^{-3} мДж·м⁻², компьютерное моделирование, фотон-корреляционная спектроскопия и ряд других) позволило перейти к систематическому исследованию строения и свойств ультрадисперсных коллоидных систем. За последние 30–35 лет в этой области сделано очень многое, в частности, получены и изучены принципиально новые классы ультрадисперсных систем.[†] Огромный опыт, накопленный в коллоидной химии при изучении ультрадисперсных систем, может быть эффективно использован для решения

Б.Д.Сумм. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой коллоидной химии Химического факультета МГУ.
Телефон: (095)939–1031, e-mail: summ@colloid.chem.msu.ru
Область научных интересов: коллоидная химия, физико-химическая механика.

Н.И.Иванова. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры.
Телефон: (095)939–5387, e-mail: ini@colloid.chem.msu.ru
Область научных интересов: коллоидная химия, поверхностные явления, физикохимия растворов ПАВ.

Дата поступления 27 июля 2000 г.

[†] Ярким примером ультрадисперсных систем могут служить микроэмульсии — термодинамически устойчивые системы, в которых дисперсная фаза состоит из капель диаметром в несколько нанометров.⁶

ряда исследовательских и прикладных задач нанохимии, так как по сути эти системы являются наносистемами.[‡] Однако необходимо подчеркнуть, что экстраполяция законов коллоидной химии и представлений о строении дисперсных частиц и тонких слоев на область наноразмеров должна проводиться с большой осторожностью. Чем ближе размер дисперсной частицы d к предельно возможному (т.е. к наноразмеру), тем сильнее будут сказываться масштабные эффекты — зависимость различных свойств от размера частиц.^{7,8} Тем не менее при выполнении надлежащих ограничений методы и концепции коллоидной химии могут успешно работать и в нанохимии. Эта проблема весьма широка и включает большой комплекс теоретических и методических вопросов.

В настоящем обзоре основное внимание уделено классификации ультрадисперсных систем, методам их получения, а также теоретическому описанию процессов, протекающих в этих системах.

II. Ультрадисперсные системы

Прежде всего целесообразно обсудить, какие классы (типы) коллоидных систем можно рассматривать как наносистемы. Используем для этого классификацию, принятую в современной коллоидной химии, в основу которой положены некоторые важные признаки дисперсных систем, такие как размер дисперсных частиц d , их мерность (одно-, двух-, трехмерные), частичная концентрация ν (м^{-3}), характер взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой, агрегатные состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды.^{1–3}

По геометрическим параметрам наносистемы и ультрадисперсные системы практически эквивалентны друг другу, поскольку в последних размер частиц находится в интервале 1–100 нм.

По геометрическому признаку (мерности дисперсных частиц) коллоидные наносистемы можно разделить на три группы.

1. Трехмерные (объемные) наночастицы, у которых все три размера (d_1 , d_2 , d_3) находятся в наноинтервале. Следует отметить, что объемные частицы имеют весьма малый радиус кривизны. К этому типу относятся коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, зародышевые частицы, образующиеся при фазовых переходах 1-го рода (кристаллы, капли, газовые пузырьки), сферические мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных и неводных средах (прямые и обратные мицеллы).

2. Двумерные (тонкие пленки и слои) наночастицы, у которых только один размер (толщина) находится в наноинтервале, а два других (длина и ширина) могут быть сколь угодно велики. К таким системам относятся тонкие жидкие пленки, адсорбционные моно- и полислои на поверхности раздела фаз (в том числе пленки Ленгмюра–Блоджетт),⁹ двумерные пластинчатые мицеллы ПАВ.¹⁰ Тонкие жидкие пленки подразделяются на пенные (между двумя ячейками пены), эмульсионные (между каплями прямых и обратных эмульсий) и смачивающие (разделяющие твердую поверхность и газ или другую жидкость). Пенные и эмульсионные пленки относятся к симметричным пленкам, а смачивающие — к несимметричным. Толщина симметричных пенных пленок, стабилизированных соответствующими ПАВ, может составлять от нескольких нанометров (так называемые ньютоновские черные пленки^{11–16}) до нескольких десятков нанометров.

3. Одномерные наночастицы, у которых поперечные размеры находятся в наноинтервале, а длина может быть сколь угодно велика. К одномерным ультрадисперсным частицам относятся тонкие волокна, очень тонкие капилляры и поры, цилиндрические мицеллы ПАВ и имеющие с ними достаточно большое сходство нанотрубки.^{17,18} В эту группу входит также линия смачивания (или линия трехфазного контакта), разделяющая три фазы: твердое тело, жидкость и газ.^{19,20}

Классификация дисперсных частиц по их мерности важна не только с формальной точки зрения. В соответствии с принципом Эренфеста геометрия частиц (мерность пространства) существенно влияет на характер зависимостей, связывающих физические параметры.^{21,22} Так, показатель степени при расстоянии в законах тяготения Ньютона и электростатического взаимодействия Кулона в случае трехмерного пространства равен -2 , а в случае двумерного он имеет значение -1 .²²

Другим замечательным примером, подтверждающим выполнение принципа Эренфеста, является разная зависимость теплоемкости твердых тел при постоянном объеме C_V от температуры T в области достаточно низких температур. Так, Тарасов^{23–25} экспериментально установил, что для слоистых структур (например, для графита и галлия) вместо закона кубов Дебая для изотропных материалов выполняется закон квадратов ($C_V \sim T^2$), а для цепочечных структур (кристаллы селена, HF, BiO_3 и MgSiO_3) имеет место линейная зависимость $C_V \sim T$. Из теории теплоемкости тонких пленок и тонких стержней (игл), разработанной Лифшицем,^{26,27} следует, что при низких температурах зависимости $C_V(T)$ для двумерных и одномерных объектов существенно отличаются от этих зависимостей для трехмерных кристаллов.

Еще один пример относится к теории капиллярности. Клеро, выдвинувший в 1743 г. гипотезу о существовании молекулярных сил, предположил, что они зависят от расстояния r , так же как силы тяготения ($\sim r^{-2}$). Однако эта гипотеза противоречила эмпирическому закону Жюрена (1718 г.), описывающему подъем смачивающих жидкостей в капиллярных трубках. Напротив, гипотеза Лапласа (1804 г.)²⁸ о близкодействии молекулярных сил ($\sim r^{-1}$) верно описывала это явление. Следует сказать, что принцип Эренфеста дает физическое обоснование гипотезы Лапласа. Действительно, изменение показателей степени от $n = -2$ в законе Кулона до $n = -1$ в гипотезе Лапласа соответствует, по Эренфесту, переходу от трехмерного объекта к двумерному.

Приведенные выше закономерности отражают изменение ряда физико-химических свойств наночастиц по сравнению с соответствующими свойствами макрофазы. Например, для наночастиц многих металлов и полупроводников (Ag, Au, Pb, Sn, In, Bi, Ga, CdS) наблюдается сильное понижение температуры плавления.^{29,30} Известно также, что прочность нитевидных кристаллов и волокон может быть в несколько раз больше прочности макроскопических тел. Частицы наноразмеров обладают повышенной химической активностью, проявляющейся в увеличении скорости химических реакций с их участием. Это свойство наночастиц используется при создании катализаторов. Следует также отметить, что в наночастицах могут возникнуть фазы, которые не обнаруживаются в макросистемах. Достаточно полное описание особых свойств наночастиц можно найти в обзорах^{31–34}.

Таким образом, принцип Эренфеста имеет фундаментальное значение. Однако в коллоидной химии, в том числе в теории поверхностных явлений, он еще не нашел применения, хотя его потенциальные возможности представляются здесь очень большими, особенно для описания наносистем.

Как уже отмечалось, коллоидные системы состоят из нескольких фаз, по крайней мере из двух, поэтому свойства системы зависят от взаимодействий между этими фазами.

‡ В известной мере вопрос о том, как называть частицы размером от 1 до 100 нм, скорее терминологический, чем смысловой: термины «наночастицы» и «наносистемы» появились только после введения системы единиц СИ, т.е. намного позже, чем термин «ультрадисперсность».

По энергии взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы разделяются на два больших класса: лиофильные и лиофобные. Согласно Ребиндеру,⁴ устойчивые лиофильные системы образуются в результате самопроизвольного диспергирования макрофазы на частицы коллоидных размеров d . Термодинамическое условие самопроизвольного диспергирования описывается выражением

$$\sigma d^2 \leq \beta k T, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение на границе дисперсная фаза — дисперсионная среда, β — коэффициент, учитывающий форму частиц и изменение энтропии системы при диспергировании за счет вовлечения частиц в тепловое движение ($\beta = 15-30$), k — постоянная Больцмана, T — температура. Из условия (1) следует, что для образования коллоидных систем с частицами размером 1–100 нм необходимо достаточно сильное снижение поверхностного натяжения — примерно до $10^{-2}-10^{-3}$ мДж·м⁻². К нанокolloидам этого типа относятся микроэмульсионные системы, критические эмульсии и мицеллярные системы.^{4,6}

Таким образом, круг ультрадисперсных систем (наносистем) очень широк, и они представляют большой интерес с научной точки зрения (см., например, обзоры^{35, 36}).

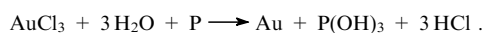
III. Образование ультрадисперсных систем

В коллоидной химии разработано большое число методов получения ультрадисперсных систем, позволяющих весьма тонко регулировать размеры частиц, их форму и строение. Лауреат Нобелевской премии Т.Сведберг³⁷ предложил разделить методы получения ультрадисперсных частиц на две группы: диспергационные (механическое, термическое, электрическое измельчение или распыление макроскопической фазы) и конденсационные (химическая или физическая конденсация).

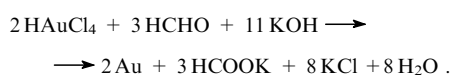
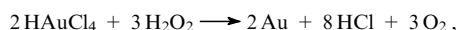
В рамках данной статьи нет возможности подробно рассмотреть все эти методы, поэтому мы приведем только некоторые примеры химических методов получения ультрадисперсных систем. Исторически сложилось так, что именно этими методами были получены первые высокодисперсные коллоидные растворы.

1. Получение золей

Систематическая разработка методов синтеза и очистки высокодисперсных коллоидных систем началась еще в середине XIX в., после получения Фарадеем³⁸ агрегативно устойчивых золей золота (с частицами 2–50 нм) восстановлением разбавленной соли золота желтым фосфором.



Позже Зигмонди³⁹ разработал методы (ставшие классическими) синтеза монодисперсных золей золота с заданной степенью дисперсности восстановлением золота пероксидом водорода и формальдегидом.



Процесс протекает в две стадии. Сначала формируются зародыши новой фазы, а затем в золе создается слабое пересыщение, при котором уже не происходит образования новых зародышей, а идет только их рост. Таким способом можно получить желтые ($d \sim 20$ нм), красные ($d \sim 40$ нм) и синие ($d \sim 100$ нм) золи золота.

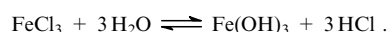
Изобретение в 1903 г. ультрамикроскопа, позволившего измерять размеры ультрадисперсных частиц (до 3 нм), послужило сильным импульсом для поиска новых методов

получения золей и изучения их свойств. Отметим несколько принципиальных достижений. Сведберг⁴⁰ синтезировал высокодисперсные золи щелочных металлов в органических растворителях при сильном охлаждении. Веймарн⁴¹ впервые установил условия, при которых любое вещество может находиться в коллоидном состоянии: «Любое кристаллическое вещество может быть получено в виде коллоидного (дисперсного) раствора, если осуществить реакцию его образования в дисперсионной среде, ничтожно растворяющей это вещество при достаточно малой концентрации реагирующих веществ». Он получил в лабораторных условиях золи нескольких сот различных веществ.

В начале 80-х годов было обнаружено, что частицы твердой фазы нанометровых размеров имеют особые механические, оптические, электрические и магнитные свойства, отличающиеся от аналогичных свойств макросистем,^{34, 42, 43} вследствие чего наночастицы нашли широкое применение в различных областях науки и техники.

К настоящему времени разработано большое количество методов синтеза наночастиц. Анализ методов получения наночастиц различной природы дан в обзорах^{31, 34–46}. Здесь мы лишь кратко рассмотрим разработанные в последнее время методы получения золей, в основе которых лежат реакции конденсации.

В качестве примера приведем реакции гидролиза неорганических солей металлов или алкоксидов металлов,^{47–51} в результате которых образуются золи оксидов и гидроксидов соответствующих металлов. Например, золь гидроксида железа может быть получен по реакции



При таком получении золей важно тщательно соблюдать условия проведения реакции, в частности, необходимы строгий контроль pH и присутствие ряда органических соединений в системе. Так, в работе⁵² показано, что размер частиц Fe_2O_3 , получаемых в результате гидролиза FeCl_3 , зависит от концентрации триэтанолamina, изопропиламина и пиперазина.

Наличие в ультрадисперсных системах большого избытка энергии, связанного с высокоразвитой межфазной поверхностью раздела, способствует протеканию процессов агрегирования коллоидных частиц (см. раздел V). Для получения золей заданной дисперсности необходимо вовремя остановить рост частиц. С этой целью поверхность частиц дисперсной фазы ингибируют за счет образования на ней защитного слоя из ПАВ^{53–55} или за счет образования на ней комплексных соединений.^{56, 57}

С точки зрения контроля за формой и размером наночастиц чрезвычайно перспективными оказались методы синтеза наночастиц в микроэмульсионных системах, которые более подробно будут рассмотрены в разделе III.3.

2. Образование мицеллярных систем

Уникальным объектом коллоидной химии являются ПАВ — органические вещества (синтетические или природные), обладающие ограниченной растворимостью в воде и способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая межфазное натяжение. Эти вещества имеют дифильное строение: молекула или ион ПАВ содержит гидрофобную часть и полярную группу той или иной природы. Гидрофобная часть представляет углеводородный радикал ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4$ и др.), содержащий от 8 до 18 углеродных атомов. В зависимости от природы гидрофильной группы ПАВ делят на катионные (к ним относятся первичные, вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания), анионные (молекулы этих соединений содержат карбоксильные, сульфозфирные, сульфогруппы и др.) и неионогенные (такие ПАВ существуют в растворе в виде молекул).⁵⁸

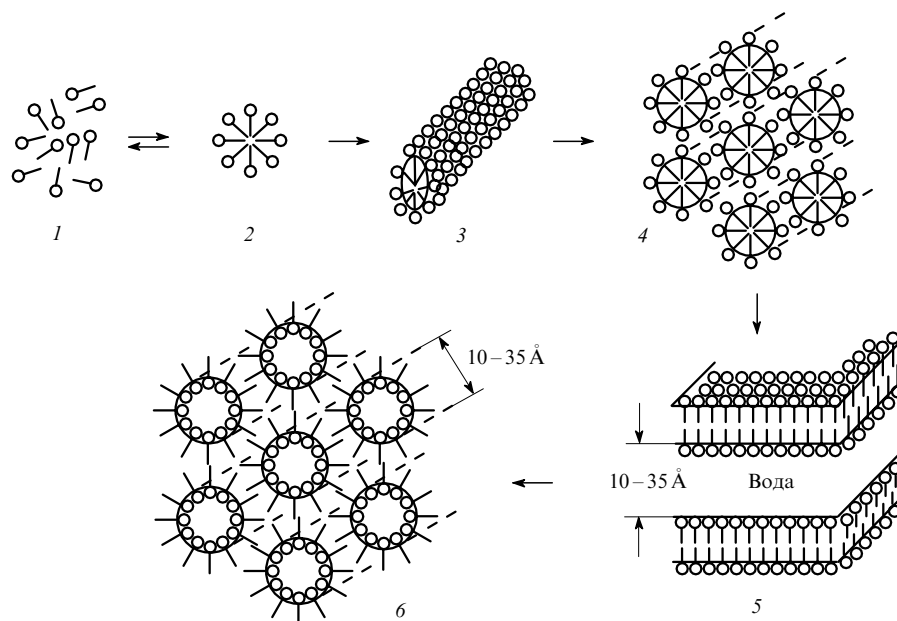


Рис. 1. Структуры, возникающие в растворах ПАВ.

1 — мономеры, 2 — мицелла, 3 — цилиндрическая мицелла, 4 — гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы, 5 — ламеллярная мицелла, 6 — гексагонально упакованные капли воды в обратной мицеллярной системе.

Специфика поведения ПАВ в водных растворах связана с особенностями взаимодействия между молекулами воды и ПАВ. Согласно многочисленным исследованиям, вода при комнатной температуре является структурированной жидкостью, структура которой подобна структуре льда, но в отличие от льда вода имеет только ближний порядок ($r < 0.8$ нм).^{59, 60} При растворении ПАВ происходит дальнейшее структурирование молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикалов ПАВ, что приводит к уменьшению энтропии системы. Поскольку система стремится к максимуму энтропии, то при достижении определенной концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), молекулы или ионы ПАВ начинают самопроизвольно образовывать ассоциаты, которые называются мицеллами (по предложению открывшего их ученого Мак-Бэна, 1913 г.). Образование мицелл сопровождается высвобождением части структурированной воды, что является термодинамически выгодным процессом, поскольку он приводит к увеличению энтропии системы.

Образование мицелл фиксируется обычно по изменению какого-либо физического свойства раствора ПАВ (например, поверхностного натяжения, электропроводности, плотности, вязкости, светорассеяния и т.д.) в зависимости от концентрации ПАВ. Величина ККМ зависит от целого ряда факторов: природы ПАВ, длины и степени разветвления углеводородного радикала, присутствия электролитов или других органических соединений, pH раствора. Однако основным фактором является соотношение между гидрофильными и гидрофобными свойствами ПАВ. Так, чем длиннее углеводородный радикал и слабее полярная группа, тем меньше величина ККМ.[§]

При концентрациях, близких к ККМ, мицеллы представляют собой примерно сферические образования, в которых полярные группы контактируют с водой, а гидрофобные радикалы находятся внутри, образуя неполярное ядро.^{4, 61} Молекулы или ионы, входящие в мицеллы, находятся в динамическом равновесии с объемом раствора. Это является одной из причин «шероховатости» внешней поверх-

ности мицелл.^{61, 62} Степень гидратации полярных групп, структура гидратного слоя, а также структура внутреннего ядра зависят от природы ПАВ.^{63–66}

При концентрациях ПАВ, больших ККМ, возможно образование нескольких типов мицелл (рис. 1), различающихся по форме: сферические, цилиндрические, гексагонально упакованные, ламеллярные. Таким образом, мицеллы можно рассматривать как одномерные, двумерные и объемные нанообъекты. В зависимости от природы ПАВ числа агрегации (n) могут изменяться от десятков до нескольких сотен, при этом будут меняться и размеры мицелл.⁶⁷

Нерастворимые в воде молекулы ПАВ с длинным углеводородным радикалом и слабой полярной группой могут растворяться в неполярных жидких фазах. В этом случае при определенной концентрации ПАВ также наблюдается образование мицелл, которое обусловлено специфическими взаимодействиями между полярными группами ПАВ.^{68–71} Такие мицеллы называют обратными. Форма обратных мицелл зависит от концентрации ПАВ и может быть различной.

Существуют два подхода к описанию процесса мицеллообразования. Согласно первому подходу (квазихимическая модель), образование мицелл рассматривается с позиций закона действующих масс. Другой подход трактует появление мицелл как возникновение новой фазы.

Одним из важных свойств мицеллярных систем является их способность солубилизировать — значительно увеличивать растворимость углеводородов в водных мицеллярных растворах или, соответственно, полярных жидкостей в обратных мицеллярных системах.^{72–74} В результате солубилизации образуются термодинамически устойчивые равновесные изотропные системы, называемые микроэмульсионными (более подробно эти системы будут рассмотрены в следующем разделе). Многообразие факторов, влияющих на солубилизацию (природа контактирующих фаз и ПАВ, присутствие электролитов, температура), приводит к тому, что максимальная растворимость веществ в мицеллах ПАВ может изменяться в очень широких пределах. Следует отметить, что свойства вещества при солубилизации сильно изменяются, в результате чего скорость химических реакций, протекающих в этих системах, также может меняться. Это явление, известное как мицеллярный катализ, находит широкое применение в химии, биологии, медицине, различ-

§ Наиболее полно современные представления о термодинамике растворов ПАВ и процессах мицеллообразования освещены в монографии Русанова.⁶¹

ных технологических процессах. Например, увеличение реакционной способности веществ широко используется в процессах эмульсионной полимеризации^{75–77} и ферментативного катализа.^{78–80}

3. Образование микроэмульсий

Микроэмульсии — это термодинамически стабильные изотропные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей. При смешивании таких жидкостей капли одной из них, стабилизированные межфазной пленкой ПАВ и со-ПАВ, в качестве которых используются низкомолекулярные спирты, распределяются в другой. Термин «микроэмульсии» был введен Шульманом,⁸¹ который первым получил подобные системы при добавлении ПАВ к макроэмульсии. Микроэмульсии относятся к лиофильным дисперсным системам и могут быть получены либо путем самопроизвольного диспергирования двух несмешивающихся жидкостей в результате сильного снижения межфазного натяжения, либо в процессе солюбилизации, как было отмечено выше. Термодинамическая стабильность микроэмульсионных систем обусловлена низким межфазным натяжением, которое по литературным данным может составлять 10^{-5} мДж·м⁻² для ионных ПАВ и 10^{-4} мДж·м⁻² для неионогенных ПАВ.⁸² В зависимости от того, какая фаза является дисперсной, а какая непрерывной, микроэмульсии могут быть прямыми — масло в воде (м/в) — или обратными — вода в масле (в/м).⁸³ В обоих случаях дисперсная фаза состоит из капель, размер которых не превышает 100 нм.

Как правило, микроэмульсии являются многокомпонентными системами, состоящими из различных структур (бислойных, цилиндрических, сферических мицелл).^{83–85} В процессе мицеллообразования помимо жидких изотропных мицеллярных фаз образуются оптически анизотропные мицеллярные фазы, например слоистые смектические и гексагональные фазы, состоящие из палочкообразных агрегатов бесконечной длины, т.е. микроэмульсии обладают внутренней микроструктурой, которая в настоящее время интенсивно исследуется различными методами.^{86–88} В том случае, когда содержание воды и масла в системе сопоставимо, возможно образование биконтинуальных систем.^{89,90}

Свойства микроэмульсий во многом определяются размером и формой частиц дисперсной фазы, а также реологическими свойствами межфазных адсорбционных слоев, образованных поверхностно-активными веществами. Поскольку микроэмульсии обладают большой подвижностью и большой поверхностью раздела между фазами, они могут служить универсальной средой для проведения многих химических синтезов, в том числе и для получения твердых наночастиц.

4. Образование твердых частиц в микроэмульсиях

В микроэмульсионной системе частицы дисперсной фазы постоянно сталкиваются, коалесцируют и разрушаются вновь, что приводит к непрерывному обмену их содержимым. Процесс столкновения капель зависит от диффузии капель в масляной фазе (для обратной микроэмульсионной системы), тогда как процесс обмена определяется взаимодействием адсорбционных слоев ПАВ и гибкостью межфазной поверхности (последнее обстоятельство является чрезвычайно важным при проведении химических реакций в таких системах).^{91,92}

Обратные микроэмульсионные системы часто используются для получения твердых наночастиц. С этой целью смешиваются две идентичные микроэмульсионные системы в/м, водные фазы которых содержат вещества А и В, образующие в ходе химической реакции труднорастворимое

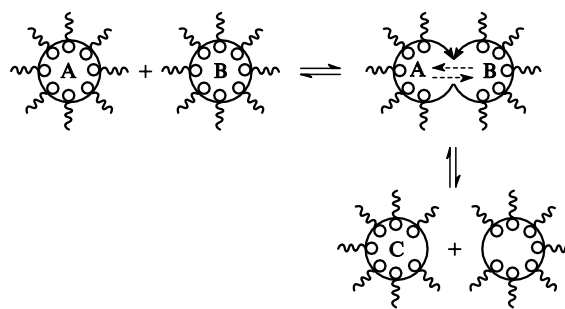


Рис. 2. Схема реакции, протекающей в обратной микроэмульсионной системе.

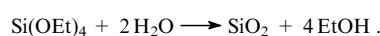
соединение С. При коалесценции капель в них в результате обмена веществом образуется новое соединение С (рис. 2.) Размеры частиц новой фазы будут ограничены размером капель полярной фазы.

Наночастицы металлов могут быть получены также при введении в микроэмульсию, содержащую соль металла, восстановителя (например, водорода или гидразина) или при пропускании газа (например, СО₂ или Н₂С) через эмульсию. Именно таким способом (восстановлением соли соответствующего металла гидразином) впервые были получены монодисперсные металлические частицы Pt, Pd, Rh и Ir (с размером частиц 3–5 нм).⁹³ Аналогичный метод был использован для синтеза биметаллических наночастиц платины и палладия.⁹⁴

В настоящее время реакции осаждения в микроэмульсионных системах широко применяются для синтеза металлических наночастиц,^{95–97} полупроводников,^{98–102} карбонатов и сульфатов бария, кальция, стронция,^{103–107} монодисперсных частиц SiO₂,^{108–110} высокотемпературной керамики.^{111–113}

Несмотря на то, что механизм образования наночастиц окончательно не установлен, можно выделить ряд факторов, влияющих на протекание реакции. Это прежде всего соотношение водной фазы и ПАВ в системе ($W = [H_2O]/[ПАВ]$), структура и свойства солюбилизированной водной фазы, динамическое поведение микроэмульсий, средняя концентрация реагирующих веществ в водной фазе. На размер капель дисперсной фазы оказывает также влияние природа ПАВ, являющихся стабилизаторами микроэмульсионной системы. Однако во всех случаях размер наночастиц, образующихся в процессе реакции, контролируется размером капель исходной микроэмульсии. Например, в работе⁹⁹ показано, что размер наночастиц CdS практически линейно возрастает с увеличением соотношения W . Вместе с тем размер частиц, полученных в обратной микроэмульсионной системе, стабилизированной ди(этилгексил)сульфосукцинатом натрия (Aerosol OT), оказывается меньше, чем в системе, стабилизированной неионогенным ПАВ Triton X-100 (n -(m реп-октил)фениловый эфир полиэтиленгликоля с $n = 10$).

Микроэмульсионные системы используются и для проведения реакций гидролиза. Примером служит реакция гидролиза тетраэтоксисилана в обратной мицеллярной системе, стабилизированной Aerosol OT¹¹⁴



Следует также отметить использование микроэмульсионных систем для получения органических соединений, что является важным при создании новых лекарственных форм.¹¹⁵

Большинство исследований в этой области относится к синтезу наночастиц сферической формы. Вместе с тем большой научный и практический интерес представляет получение асимметричных частиц (нити, диски, эллипсоиды) и

¶ Термин «масло» означает неполярную органическую жидкость.

точный контроль за их формой. Проведение синтеза в обратных микроэмульсионных системах позволило получить нановолокна BaCO_3 ,¹¹⁶ а также асимметричные наночастицы различных веществ с необычными магнитными свойствами.^{117–119}

Большой интерес представляет синтез нанокомпозитов, состоящих из частиц одного материала (размер частиц 50–100 нм), покрытых тонким слоем другого материала.^{120, 121}

5. Получение моно- и полимолекулярных слоев

Поверхностно-активные вещества способны образовывать мономолекулярные пленки на различных поверхностях раздела фаз: вода–воздух; твердое тело–жидкость; жидкость–жидкость. Такие пленки можно рассматривать как двумерные наносистемы. Монослои ПАВ на поверхности раздела вода–воздух впервые были исследованы Ленгмюром, который разработал экспериментальный метод изучения таких пленок (весы Ленгмюра).¹²² Эти работы были отмечены Нобелевской премией 1932 г. Мономолекулярные пленки на поверхности жидкости могут находиться в различных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Эти состояния характеризуются разной энергией взаимодействия между молекулами ПАВ.

При определенных условиях (рН, температура) на поверхности раздела вода–воздух самопроизвольно образуются структуры с высокой степенью порядка, в которых молекулы (или ионы) ПАВ располагаются таким образом, что полярная группа находится в растворе, а углеводородный радикал ориентирован в воздух под небольшим углом к межфазной поверхности. Процессы самоорганизации в пленке обусловлены наличием дифильности у молекул ПАВ и могут быть проанализированы с точки зрения взаимодействия полярной группы с водной подложкой и взаимодействием углеводородных радикалов между собой.^{122–126}

Значительный интерес представляют химические реакции, протекающие в мономолекулярных пленках. Меняя поверхностное давление, можно контролировать ориентацию молекул в поверхностном слое и тем самым специфически воздействовать на протекание этих реакций. Так, пленки Ленгмюра–Блоджетт используют для получения твердых наночастиц разной природы непосредственно в процессе химической реакции или фотохимического восстановления солей металлов.^{127–130} Подобные процессы имеют место и в биологических системах.¹³¹

Пленки, осажденные на поверхности твердых тел, могут образовывать как моно-, так и полислои. Например, если стеклянную пластинку, расположенную вертикально, вытягивать из воды через монослой стеарата бария, находящийся на поверхности воды, то пластинка покрывается слоем ПАВ, в котором углеводородные радикалы ориентированы наружу. В результате поверхность такой пластинки становится гидрофобной. На нее можно наносить следующий слой. Последовательным нанесением слоев можно получать гидрофильные или гидрофобные поверхности.¹³² Пленки, построенные из одинаково ориентированных слоев называют X-пленками, а из противоположно ориентированных — Y-пленками. Таким образом можно получать полислойные покрытия, толщина которых лежит в пределах нанометровых размеров.

IV. Строение и форма ультрадисперсных частиц

Вопросы, касающиеся механизмов образования и строения наноразмерных частиц, относятся к числу наиболее важных и принципиальных вопросов коллоидной химии. Действительно, ультрадисперсные частицы — это своего рода «элементарные частицы» коллоидной химии. Переход от

простого качественного определения самого понятия дисперсных частиц к определению их количественных параметров и соотношений требует детального выяснения структуры ультрадисперсных частиц в различных коллоидных системах — золях, мицеллярных растворах, микроэмульсиях, гелях и т.д.

Ранняя концепция строения твердых ультрадисперсных частиц была основана на предположении о том, что их структура аналогична структуре макрофазы того же вещества. Однако дальнейшее изучение процесса зарождения и роста новой фазы показало, что в зависимости от условий кристаллизации (величины пересыщения или переохлаждения, наличия примесей и ряда других причин) из растворов могут образоваться как аморфные, так и кристаллические ультрадисперсные частицы.^{133, 134} Еще Веймарном⁵ было обнаружено, что форма образующихся при кристаллизации из раствора частиц BaSO_4 зависит от степени пересыщения раствора. Так, им были получены высокодисперсные золи, хлопьевидные структуры, хорошо ограниченные микрокристаллы и кристаллы иглоподобной формы. Важную роль играет и температура, при которой проводится синтез наночастиц. Например, наночастицы диоксида титана, полученные золь-гель методом, при низкой температуре имеют вид стержней, а при высокой — бипирамидальных кристаллов.¹³⁵ Еще одним подтверждением разнообразия форм наночастиц служит образование дендритов при кристаллизации из расплавов и растворов.¹³⁶

Разнообразие форм связано с тем, что процессы образования новой фазы (процессы самоорганизации) протекают в сугубо неравновесных условиях, причем степень совершенства структуры зависит от того, насколько условия проведения кристаллизации отклоняются от равновесных. Например, при синтезе алмаза из плотной газовой фазы и плазмы более совершенная структура образуется в более неравновесных условиях.¹³⁷

Сильное влияние на процесс кристаллизации могут оказывать ПАВ, присутствующие в растворе. В зависимости от природы и концентрации они могут изменять скорость образования и роста зародышей новой фазы, распределение наночастиц по размерам, а также форму кристаллов.^{138–141} Все эти эффекты связаны с избирательной адсорбцией молекул или ионов ПАВ на различных гранях образующихся кристаллов и, как следствие, с замедлением роста одних граней по сравнению с другими.¹⁴² Кроме того, природа ПАВ оказывает влияние и на полиморфизм образующихся соединений. Например, в работе¹⁴³ показано, что при кристаллизации оксалата кальция в растворах моногексадецилового эфира октаэтиленгликоля образуется моногидрат оксалата кальция, а в растворах додецилсульфата натрия — дигидрат.

Важной особенностью процессов кристаллизации, приводящих к образованию наночастиц, является то, что их форма не может быть описана методами обычной геометрии. Для описания таких систем привлекается фрактальная геометрия, поскольку при сильных отклонениях от равновесия, а следовательно, и высоких значениях движущей силы процесса кристаллизации, неустойчивость границы раздела фаз приводит, как правило, к формированию фрактальных структур.¹⁴⁴

Интересными представляются результаты работ^{145, 146}, в которых показано, что при совместной кристаллизации галогенидов аммония и иодида цезия из высокопересыщенных паров сначала образуются высокодисперсные первичные монокристаллы. Благодаря развитой межфазной поверхности образовавшаяся дисперсная система обладает большим избытком энергии, поэтому в ней протекают процессы агрегирования, сопровождающиеся срастанием исходных монокристаллических частиц приблизительно равных размеров. В результате такого агрегирования образуются псевдомонокристаллы.

Процессы образования ультрадисперсных систем при кристаллизации металлов еще более сложны и разнообразны. По существу, изучение этих процессов послужило основанием для зарождения нового направления — химии кластеров.^{147–149} Кластерные частицы занимают промежуточное положение между мономерными соединениями и дисперсными частицами. Металлические частицы с $d < 30$ нм можно получить методами газовой нуклеации, криогенного синтеза, а также проведением реакций в полимерной матрице и в обратных микроэмульсионных системах.^{150–153}

В заключение следует отметить, что достаточно полная количественная теория зарождения и роста коллоидных частиц пока не создана.

V. Теоретические концепции коллоидной химии в нанохимии

Представления коллоидной химии можно использовать и для описания наносистем (ультрадисперсных коллоидов). Однако здесь возникают достаточно сложные методологические проблемы. Они обусловлены промежуточным положением, которое занимают ультрадисперсные частицы между молекулами (атомами, ионами) и макроскопическими телами (фазами).

Для теоретического описания коллоидных систем используют как химические, так и физические подходы. Это связано с пограничным положением, занимаемым коллоидной химией между химией и физикой, что оказывает сильное влияние на ее методологию.¹⁵⁴ Например, при изучении высокодисперсного состояния (включая поверхностные слои) преобладает химический подход. Химические методы применяют для расчета электронной структуры наночастиц (кластеров) и ее влияния на их каталитические свойства,¹⁴⁹ для расчета поверхностных сил и констант Гамакера,^{155, 156} а также для определения константы адсорбционного равновесия с привлечением закона действующих масс.⁶¹ На основе аналогии между бимолекулярной реакцией и элементарным актом коагуляции была построена теория быстрой коагуляции золь под действием электролитов (М.Смолуховский, 1916 г.). Теория электрокинетических явлений (электрофорез и электроосмос) базируется на концепциях электрохимии о строении двойного электрического слоя и об электрокапиллярных эффектах.

В то же время для изучения и описания сравнительно крупных частиц и образуемых ими коллоидных систем широко применяют концепции молекулярной физики, химической термодинамики, механики сплошных сред.

В концептуальном отношении особенно интересны такие коллоидные системы, при изучении которых наиболее важные результаты были получены при параллельном использовании химических и физических теорий, моделей и методов. Яркий пример такого подхода — исследование образования прямых и обратных мицелл в растворах ПАВ.

Современная теория мицеллообразования была построена на двух взаимно дополняющих моделях — квазихимической модели (образование мицеллы в результате обратимой реакции агрегирования) и модели фазового перехода 2-го рода.⁶¹ Такой концептуальный дуализм весьма характерен для методологии коллоидной химии. Объединение в одном объекте (коллоидная частица, поверхностный слой) макроскопических и молекулярных свойств уже давно по достоинству было оценено и химиками, и физиками. Так, исследования капиллярных и поверхностных явлений позволили получить первые количественные оценки размеров молекул (Б.Франклин, Т.Юнг) и привели к открытию сил молекулярного притяжения (А.Клеро, П.Лаплас). Изучение температурной зависимости капиллярного поднятия органических жидкостей позволило установить их критическую температуру (Д.И.Менделеев). По температурным коэффициентам

поверхностного натяжения чистых веществ была рассчитана константа Больцмана.

Другим примером сочетания физического и химического подходов к исследованию коллоидных систем является открытие эффекта адсорбционного понижения прочности (эффект Ребиндера).¹⁵⁷ Современная теория этого эффекта использует ряд представлений и концепций физики твердого тела и механики (дислокации, концепция напряжений в вершине трещины, теория Гриффитса для расчета критических размеров зародышей трещины и др.). Вместе с тем изучение молекулярных механизмов эффекта Ребиндера неизбежно затрагивает химические процессы и факторы, поскольку снижение прочности и пластичности металлов, ионных кристаллов и других твердых тел вызвано адсорбцией соответствующих веществ в зоне предразрушения.¹⁵⁷

Феноменологические законы коллоидной химии, установленные на основе молекулярной физики, термодинамики, механики сплошных сред, имеют фундаментальный характер. Тем не менее их прямая экстраполяция на ультрадисперсную область, как правило, не вполне корректна. Это связано с тем, что в ультрадисперсной области многие свойства веществ существенно зависят от размеров частиц d , причем изменения в свойствах могут быть вызваны разными причинами. Например, в области $d < 1$ мкм наблюдается повышение прочности кристаллов по мере уменьшения их диаметра d . Этот «порог» соответствует по порядку величины среднему расстоянию между дислокациями в недеформированных кристаллах.¹⁵⁸

Коллоидные системы характеризуются очень большой удельной поверхностью Ω дисперсной фазы

$$\Omega \approx \frac{K}{\rho},$$

где K — безразмерный коэффициент (для сферических и кубических частиц $K = 6$), ρ — плотность дисперсной фазы. Другими важнейшими термодинамическими параметрами, характеризующими коллоидные системы, являются удельная свободная поверхностная энергия σ (поверхностное натяжение), поверхностная энтропия η и удельная адсорбция Γ . Для систем со средней степенью дисперсности поверхностное натяжение σ определяется только химическим составом (природой) дисперсной фазы и дисперсионной среды. Однако для наносистем уже необходимо учитывать зависимость поверхностного натяжения от размеров дисперсных частиц.

Ввиду особой важности поверхностного натяжения в коллоидной химии рассмотрим этот вопрос более подробно. Для анализа масштабной (размерной) зависимости поверхностного натяжения широко используются два подхода. Один из них связывает поверхностное натяжение с кривизной поверхности и применяется, например, для описания поверхностных свойств капель, газовых пузырьков и зародышей частиц новой фазы. Толмен¹⁵⁹ предложил для описания этой связи следующее уравнение:

$$\sigma_r \left(1 + 2 \frac{\delta}{r} \right) = \sigma_0, \quad (2)$$

где σ_r — поверхностное натяжение для капли жидкости, соответствующее радиусу кривизны r ; σ_0 — натяжение для плоской поверхности; δ — толщина поверхностного слоя вещества, характеризующего (по Гиббсу) избытком термодинамических функций. По ряду оценок $\delta \approx 1$ нм, так что для наноразмерных капель и газовых пузырьков наблюдается существенное изменение (увеличение) поверхностного натяжения. Поэтому во все фундаментальные законы коллоидной химии — закон капиллярного давления Лапласа, закон краевых углов смачивания Юнга, закон Кельвина для давления насыщенного пара над искривленной поверхностью и др. — должны вноситься соответствующие поправки, учитывающие зависимость $\sigma = f(r)$. Весьма существенную роль размерный фактор играет в процессах образования зароды-

шевых частиц при фазовых переходах. Действительно, в классические термодинамические соотношения, определяющие критический размер зародыша новой фазы, входит поверхностное натяжение для поверхности малой кривизны, хотя именно у зародышевых частиц кривизна поверхности наиболее велика.

Поясним это положение следующим примером. Критический размер r_c зародыша новой фазы при гомогенном образовании в результате фазового перехода первого рода определяется в теории Гиббса уравнением

$$r_c = \frac{2\sigma T_m}{Q_m \Delta T}, \quad (3)$$

где T_m и Q_m — температура и теплота фазового перехода, ΔT — отклонение температуры от T_m . Таким образом, для кристаллизации очень мелких капель жидких металлов, начиная примерно с 5 нм, необходимы весьма значительные переохлаждения (ΔT). Например, для ртути ΔT составляла 77, для олова — 118, для меди — 236, для платины — 370°С.¹⁶⁰ Самым простым объяснением этих результатов является увеличение поверхностного натяжения при уменьшении радиуса кривизны (уравнение (2)), что приводит к соответствующему увеличению переохлаждения ΔT (при фиксированном значении размера капли r_c).

Другой подход к описанию особых свойств ультрадисперсных объектов (тонких жидких пленок) использует введенное Дерягиным¹⁹ представление о расклинивающем давлении Π . Расклинивающее давление представляет разность между давлением P_H внутри пленки толщиной H и давлением в объемной фазе P_0 того же вещества при тех же значениях температуры и химических потенциалов, что и в тонкой пленке

$$\Pi = P_H - P_0. \quad (4)$$

Важнейшей особенностью тонких пленок является то, что их толщина H соизмерима с толщиной поверхностного слоя δ . Перекрытие поверхностных слоев двух контактирующих фаз (при $H < \delta$) вносит дополнительный вклад в свободную энергию пленки.

Концепция расклинивающего давления разработана сейчас весьма детально и широко используется для описания многих явлений. Так, представление о расклинивающем давлении составляет основу теории устойчивости коллоидных растворов (теория Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека (ДЛФО)).^{161–163}

Определенные проблемы возникают также при описании смачивания твердых тел каплями наноразмеров. В этих случаях равновесный краевой угол смачивания θ_r зависит от линейного натяжения κ . Соответствующее уравнение имеет вид

$$\cos \theta_r = \cos \theta_0 - \frac{\kappa}{\sigma r}, \quad (5)$$

где θ_0 — равновесный угол капли при большом радиусе кривизны (≥ 0.1 мм), r — радиус основания капли.

Это соотношение, аналогичное закону капиллярного давления Лапласа $P_r = 2\sigma/r$, было впервые получено и экспериментально подтверждено измерениями сил на линии смачивания в плоскости основания пузырька на твердой подложке.¹⁶⁴ Краевой угол θ_r для капли или пузырька с малым радиусом r определяется из условий механического равновесия на линии трехфазного контакта (ЛТК).^{165, 166}

Прямое подтверждение зависимости θ_r от линейного натяжения было получено для микрокапель органических жидкостей на волокнах асбеста.¹⁶⁷ Величина линейного натяжения составляет по различным оценкам $\sim 10^{-7}$ мН.¹⁶⁶ Поэтому заметный вклад в величину краевых углов оно может внести (для жидкостей с поверхностным натяжением $\sigma \approx 50 - 100$ мН·м⁻¹) только в случае наноразмерных капель ($r \sim 10^{-9}$ м).

Влияние линейного натяжения становится весьма существенным при гетерогенном образовании зародышей новой фазы, например, при конденсации пара на смачиваемых твердых подложках. Термодинамический анализ¹⁶⁶ приводит к следующему уравнению для работы образования зародыша (капли) в форме сферического сегмента

$$A = \frac{PV}{2} + \frac{\kappa l}{2}, \quad (6)$$

где P — капиллярное давление, V — объем капли, l — длина ЛТК.

Уравнение (6) можно рассматривать как обобщенное уравнение, с помощью которого можно рассчитать работу образования зародыша новой фазы в области наноразмеров (с этой целью и вводится линейное натяжение κ). В случае сферической капли $\kappa = 0$ и выражение (6) переходит в уравнение, описывающее работу гомогенного образования зародышей новой фазы (A_0).

Для расчета работы гетерогенного образования зародыша новой фазы A_h при $\kappa = 0$ пользуются известным уравнением Фольмера¹⁶⁸

$$A_h = A_0(2 - 3 \cos \theta_0 + \cos^3 \theta_0). \quad (7)$$

Наконец, при $V = 0$ выражение (6) описывает работу образования двумерного зародыша ($A = \kappa l/2$).

Приведенные выше примеры экстраполяции некоторых законов коллоидной химии на нанодисперсные объекты следует рассматривать только как первое приближение. Основная причина ограниченности действия этих законов, даже с учетом перечисленных поправок, заключается в особенностях строения наносистем (см. раздел III). Сложность и нетривиальность возникающих при такой экстраполяции проблем поясним на примере двух нанобъектов, которые весьма широко распространены в технических и природных процессах: поверхностного слоя жидкости и ЛТК.

Поверхностный слой (ПС) чистой жидкости на границе с газовой фазой имеет очень малую толщину (δ) — порядка нескольких молекулярных слоев (вдали от критической температуры), т.е. формально он представляет двумерную наночастицу с двумя макроскопическими размерами (длина и ширина) и одним наноразмером (толщина). Такое определение следует из классической теории капиллярности Юнга — Лапласа; оно подтверждается и расчетами на основе микроскопических теорий. Теория Гиббса рассматривает ПС вещества как самостоятельную фазу, термодинамические параметры которой отличаются от аналогичных параметров объемной фазы того же вещества. Очевидно поэтому структура ПС жидкости будет отличаться от структуры жидкости во внутреннем объеме.

До недавнего времени из-за отсутствия адекватных экспериментальных методов строение ПС не могло быть детально изучено. Только в последние 5–7 лет усовершенствованный метод малоуглового рассеяния позволил получить достоверную информацию о строении ПС различных жидкостей (ртути, галлия, предельных углеводородов, начиная с $C_{16}H_{34}$, и некоторых других). Для всех изученных веществ было найдено, что их ПС при температурах на несколько градусов выше температуры плавления T_m представляет двумерную квазикристаллическую структуру. Толщина ПС оценивается в 1–2 молекулярных (атомных) диаметра. Установлено, что параметры двумерного кристалла (ПС) отличаются от параметров решетки «объемного» кристалла того же вещества.^{169, 170}

Эти экспериментальные данные подтверждают недавно предложенную сеточную модель поверхностного слоя жидкости,^{171–173} согласно которой в нем присутствуют наночастицы твердой фазы. Они образуют структуру («сетку»), обуславливающую возникновение поверхностного натяжения жидкости. Модель прогнозирует весьма простые корреляции поверхностного натяжения жидкостей с теплотой

плавления, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными для жидких металлов и сжиженных инертных газов.

Эти результаты представляются принципиальными. Из них следует, что поверхностный нанослой чистой жидкости действительно имеет агрегатное состояние, отличное от состояния в объеме. Тем самым подтверждается один из исходных постулатов термодинамики поверхностных явлений Гиббса, который гласит, что ПС — самостоятельная фаза.^{171, 174}

Исходя из сказанного выше, процесс образования ПС можно рассматривать как фазовый переход жидкость—двумерное твердое тело.¹⁶² В рамках этой модели поверхностное натяжение σ_m вблизи температуры плавления T_m пропорционально теплоте плавления Q_m . Отсюда следует, что

$$\sigma_m = Q_m \rho_s \delta = Q_{sf}, \quad (8)$$

где ρ_s — плотность твердой фазы, Q_{sf} — теплота плавления ПС в расчете на единицу площади. В первом приближении толщина ПС (δ) равна a (a — параметр кристаллической решетки данного вещества). Рисунок 3 показывает, что для многих жидких металлов и сжиженных инертных газов линейная зависимость $\sigma_m = f(Q_m)$ выполняется очень хорошо. Толщина ПС для жидких щелочных металлов соответствует четырем монослоям, для других расплавов — двум, для сжиженных газов — одному монослою.

Модель твердого ПС позволяет также рассчитывать температурный коэффициент поверхностного натяжения $-d\sigma/dT$ через энтропию плавления $\Delta S = Q_m/T_m$. Для многих жидких металлов расчеты коэффициента поверхностного натяжения дают весьма близкое соответствие с экспериментальными данными.^{171, 172}

Рассмотрим другой пример недостаточности введения дополнительных термодинамических параметров (раскливающего давления P , линейного натяжения χ) для построения полной теории коллоидных наносистем. Важнейший нанообъект в трехфазных системах — линия трехфазного контакта. Она появляется при смачивании, капиллярном течении, адгезии жидкостей, растекании капель по поверхности твердых тел, конденсации паров на подложках и других явлениях. В этих процессах ЛТК представляет переднюю границу мениска жидкости. В ряде случаев наряду с термином ЛТК применяется термин линия смачивания. Выше отмечалось, что линейное натяжение описывает особые свойства ЛТК. Различные теоретические модели, учитывающие влияние линейного натяжения χ на краевые углы θ (см. уравнение (5)), включают в неявном виде допущение о том, что линия смачивания представляет правильную окружность, т.е. имеет одинаковую кривизну $1/r$ на всей длине. Аналогичное допущение используется, например, и при

теоретическом описании самопроизвольного растекания капли смачивающей жидкости по твердой или жидкой поверхности,^{7, 175, 176} течения в капиллярах и пористых средах^{177, 178} и т.д.

Однако прецизионные исследования контура капель разных жидкостей на твердых подложках (электронная микроскопия, лазерная интерферометрия) привели к выводу о совершенно другой форме линии смачивания. В наномасштабе она представляет нерегулярное чередование выступов и впадин, соответственно опережающих среднее положение «круглой» линии смачивания и отстающих от нее, т.е. она состоит из малых участков положительной и отрицательной кривизны.

Этот результат весьма важен для развития микроскопической теории смачивания. Прежде всего он показывает, что при растекании капли движение линии смачивания нельзя рассматривать как плавное расширение смоченной площади в пределах всего контура (это допущение используется в гидродинамической теории растекания).^{15, 176} Более вероятен другой механизм движения — флуктуационное образование опережающих менисков в радиальном направлении и последующее тангенциальное течение жидкости под действием возникающего капиллярного давления. Этот механизм перемещения линии смачивания требует гораздо меньшей активационной энергии, чем механизм, основанный на одновременном растекании капли по всему периметру. Такое движение ЛТК имеет много общего со скольжением краевых дислокаций в кристаллах,¹³⁷ таким образом, для его описания весьма эффективно можно использовать соответствующие модели (образование перегибов, их расширение и т.д.). Вместе с тем открываются большие перспективы в применении для описания этих объектов методов фрактальной геометрии.

VI. Самоорганизованные коллоидные структуры

Фундаментальным свойством дисперсных систем является их способность к постепенной эволюции. Эволюция связана с самой природой коллоидного (дисперсного) состояния вещества, в первую очередь, с термодинамической неравновесностью большинства коллоидных систем. Избыток свободной энергии, обусловленный наличием высокоразвитой поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой, стимулирует протекание различных процессов (физических, физико-химических), приводящих к уменьшению свободной энергии Гельмгольца F .

Без учета химической компоненты изменение свободной энергии Гельмгольца dF дисперсных систем при постоянной температуре T равно

$$dF = -TdS + d(\sigma\Omega), \quad (9)$$

где Ω — величина поверхности раздела между фазами.

Термодинамическое условие эволюции $dF < 0$ может достигаться энергетическим и энтропийным путями. Энергетический путь характеризуется изменением второго члена в уравнении (9). Этого можно достичь двумя способами: уменьшением поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой ($d\Omega < 0$) и уменьшением межфазной свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) ($\Omega d\sigma < 0$). При уменьшении межфазной поверхности происходит увеличение среднего размера частиц d , т.е. распределение частиц по размерам, зафиксированное непосредственно в момент ее образования, с течением времени смещается в сторону частиц с большим размером. Механизмы этого процесса могут быть совершенно различными: слияние (коалесценция) капель в эмульсиях и газовых пузырьков в пенах при их непосредственном контакте; изотермическая перегонка частиц дисперсной фазы в соответствии с законом Кельвина; Оствальдово созревание твердых

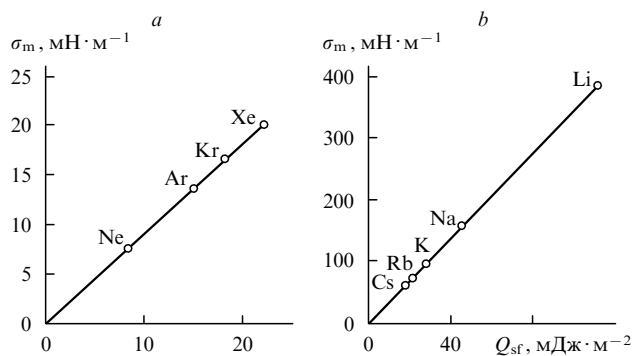


Рис. 3. Корреляция поверхностного натяжения σ_m вблизи точки плавления с теплотой плавления Q_{sf} : а — сжиженные инертные газы, б — щелочные металлы.

частиц. В результате этих процессов твердые частицы могут стать настолько крупными, что они теряют седиментационную устойчивость. В конечном итоге перечисленные процессы могут привести к разделению дисперсной системы на две макрофазы.¹⁷⁹

Уменьшение удельной свободной поверхностной энергии $d\sigma < 0$ имеет место и при взаимодействии частиц дисперсной фазы через прослойку дисперсионной среды, а также при потере системой агрегативной устойчивости в процессе коагуляции. Теория устойчивости золей (теория ДЛФО)¹⁶³ рассматривает в первом приближении взаимодействие коллоидных частиц как сумму дисперсионного (притяжение) и электростатического (отталкивание) взаимодействий, возникающих при перекрывании ионных атмосфер в результате сближения частиц золя. В том случае, когда радиус частиц дисперсной фазы много больше толщины ионной атмосферы, энергия взаимодействия коллоидных частиц $U(h)$ может быть записана в виде

$$U(h) = \frac{Bc_0kT\gamma^2}{\kappa} \exp(-\kappa H) - \frac{A^*}{12\pi H^2}, \quad (10)$$

где B — численный коэффициент, c_0 — концентрация электролита в системе, $\gamma = \text{th}(ze\phi_0/4kT)$ (z — валентность противоиона, ϕ_0 — термодинамический потенциал твердой поверхности), κ — величина, обратная толщине ионной атмосферы в теории Дебая — Хюккеля, $\kappa = (\epsilon\epsilon_0kT/2z^2e^2c_0)^{-1/2}$ (ϵ — диэлектрическая постоянная среды, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, равная $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$), H — толщина прослойки дисперсионной среды между частицами, A^* — сложная константа Гамакера, характеризующая взаимодействие контактирующих фаз.

Из теории ДЛФО следует, что если энергетический барьер, связанный с электростатическим отталкиванием частиц (E_{el}), существенно выше энергии теплового движения (т.е. $E_{el} \gg kT$), то система агрегативно устойчива и укрупнение частиц не происходит.

В случае $E_{el} \ll kT$ каждое столкновение будет приводить к образованию агрегата, причем скорость образования агрегатов при столкновении частиц золя будет лимитироваться скоростью их диффузии в дисперсионной среде. Этот процесс носит название быстрой коагуляции (М.Смолуховский, 1916 г.). Параметром, характеризующим процесс быстрой коагуляции, является период коагуляции (τ) — время, в течение которого концентрация частиц v_0 уменьшается в 2 раза. Согласно теории Смолуховского

$$\tau = \frac{3\eta}{8kTv_0}, \quad (11)$$

где η — вязкость дисперсионной среды. Для быстрой коагуляции значение τ обычно не превышает нескольких секунд.

При уменьшении концентрации электролита эффективность столкновений уменьшается и лишь часть из них приводит к образованию агрегатов. Это случай так называемой медленной коагуляции (Н.А.Фукс, 1934 г.). В соответствии с теорией Фукса уменьшение скорости образования агрегатов связано с наличием барьера на зависимости потенциальной энергии от расстояния между центрами частиц.¹⁸⁰ Предсказываемые теорией зависимости скорости коагуляции от концентрации, а также соотношения скоростей в зависимости от заряда коагулирующего иона удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

При коагуляции золей получают агрегаты, фрактальная размерность которых зависит от типа коагуляции. Для агрегатов, образующихся в условиях медленной коагуляции, фрактальная размерность оказывается выше,^{181–183} чем для агрегатов, образующихся в условиях быстрой коагуляции, что свидетельствует об их более высокой степени организации.

Анализ уравнения (10) показывает, что на кривой зависимости энергии взаимодействия частиц от расстояния может

наблюдаться минимум при достаточно больших значениях H . Взаимодействие частиц на больших расстояниях, так называемое дальнее взаимодействие, приводит к формированию ансамблей, обладающих фазовой устойчивостью. Такие упорядоченные образования называются периодическими коллоидными структурами.¹⁸⁴

Ярким примером периодических структур являются слои Шиллера — структуры, образующиеся в золях гидроксидов железа, оксидов ванадия и некоторых других, частицы которых имеют анизометричную форму. При низкой концентрации золя частицы при оседании образуют горизонтальные слои, отстоящие друг от друга на несколько сотен нанометров.¹⁸⁵ Увеличение концентрации золя приводит к веретенно-образным агрегатам, которые называются тактоидами. В этом случае частицы дисперсной фазы располагаются почти параллельно оси веретена, а расстояние между ними уменьшается до десятков нанометров. Дисперсные частицы могут ориентироваться и вблизи твердой подложки.^{135, 186}

К периодическим коллоидным структурам относятся также слои и кольца Лизеганга,¹⁸⁷ которые, по-видимому, были первым примером изученных самоорганизованных структур. Остановимся на этом объекте подробнее.

Кольца Лизеганга (1896 г.) можно получить следующим образом. Каплю 15%-ного раствора AgNO_3 помещают на пленку геля желатины, предварительно пропитанного 0.4%-ным раствором бихромата калия. Соль серебра постепенно диффундирует в гель. При этом происходит осаждение бихромата серебра. Осадок не образует непрерывную зону вокруг капли, а представляет собой концентрические кольца, разделенные прозрачными промежутками.

Обычно кольца Лизеганга появляются, когда концентрированный раствор соли диффундирует через гель, содержащий другой электролит с более низкой концентрацией. В результате химической реакции образуется соль труднорастворимого соединения, которая осаждается некоторым периодическим способом.^{187–190} Осадок может располагаться не только в виде концентрированных колец, но и в виде сегментов и радиальных образований.^{191, 192}

Следует отметить, что несмотря на большой отрезок времени, прошедший с момента открытия колец Лизеганга, до сих пор не разработана достаточно полная теория их образования. Между тем это явление представляет значительный интерес не только для коллоидной химии, но и для других дисциплин, например для биофизики. Действительно, кольца Лизеганга имеют сходство с кольцевыми структурами, возникающими в результате автокаталитических процессов в одноклеточных системах (тонкие слои).¹⁹³ В таких «распределенных» системах периодические волновые структуры возникают при наличии диффузии, но в отсутствие конвективных потоков, т.е. вследствие распространения концентрационных волн. Такие же условия необходимы для образования колец Лизеганга. В случае рассматриваемой реакции одной из возможных причин возникновения колец Лизеганга может быть локальное образование коллоидных частиц бихромата серебра, которые коагулируют вследствие избытка одного из реагирующих веществ.

Процессы самоорганизации наблюдаются в дисперсных системах и при внешних воздействиях. Так, в работах^{194–198} показано, что в сдвиговом потоке суспензий возможно агрегирование исходных частиц золя с образованием упорядоченных структур.

Приведенные выше примеры относятся к упорядоченным коллоидным наносистемам со сравнительно большим размером частиц.

Перейдем теперь к другому предельному случаю — самоорганизованным наносистемам, в которых размер частиц дисперсной фазы лишь ненамного превосходит молекулярный размер. К таким системам относятся, например, водные растворы ПАВ. Возможные случаи самоорганизации молекул ПАВ показаны на рис. 4; к ним относятся адсорб-

ционные слои ПАВ на различных поверхностях раздела, а также прямые и обратные мицеллы.

Действительно, близкие к насыщению слои ПАВ на поверхностях раздела вода–воздух, вода–масло, полярная твердая поверхность–раствор ПАВ могут иметь весьма высокую степень упорядочения, при которой все молекулы (ионы) ПАВ ориентированы перпендикулярно к поверхности раздела фаз таким образом, что полярные группы ПАВ контактируют с полярной фазой. Следует особо отметить, что образование самоорганизованных биологически активных структур на поверхности воды играет исключительно важную роль в биологической эволюции. Многие данные и расчеты показывают, что поверхности океанов (морей) являются наиболее благоприятными областями для возникновения простейших организмов.¹⁹³

Другой класс самоорганизованных коллоидных наноструктур минимального размера — прямые и обратные сферические мицеллы ПАВ. Упорядоченность мицелл характеризуется одинаковой ориентацией молекул (ионов) ПАВ в радиальном направлении от центра мицеллы к ее наружной поверхности, на которой располагаются функциональные группы, близкие по своей природе к дисперсионной среде (воде или органической жидкости). К самоорганизованным наноструктурам этого типа относятся также пластинчатые и цилиндрические мицеллы, бислои ПАВ, везикулы.

Причины, вызывающие образование самоорганизованных структур ПАВ, в значительной степени зависят от природы жидкой фазы или природы твердой подложки (при рассмотрении процессов адсорбции ПАВ из растворов на твердой поверхности). В водных растворах ПАВ процессы самоорганизации обусловлены общим возрастанием энтропии системы $dS > 0$, которое складывается из изменения энтропии дисперсной фазы dS_d и изменения энтропии дисперсионной среды dS_m . В этом случае локальное уменьшение энтропии молекул ПАВ в процессах адсорбции на поверхности раздела водный раствор–воздух и мицеллообразования перекрывается возрастанием энтропии молекул воды, так что общее изменение энтропии системы $dS > 0$.^{61, 199–202}

Напротив, возникновение мицелл в масляной фазе, также как и адсорбция ПАВ на поверхности раздела вода–масло

или на полярной твердой поверхности, определяются изменением энтальпии системы вследствие взаимодействия полярных групп ПАВ между собой в ядрах обратных мицелл или вследствие взаимодействия полярных групп ПАВ с полярной твердой поверхностью или полярным растворителем.^{203, 204}

Следует отметить, что процессы самоорганизации ионов ПАВ могут наблюдаться и в гелях.²⁰⁵

Таким образом, важнейшая черта эволюционных процессов в коллоидных системах состоит в том, что они часто приводят к возникновению упорядоченных структур различного масштаба (нано-, мезо-, микро- и макроструктуры). Эти структуры могут быть как двумерными, так и трехмерными, а их размер может меняться от нескольких нанометров до сотен нанометров. Такие структуры достаточно широко распространены. Они представляют значительный прикладной и научный интерес, в том числе в качестве удобных моделей ряда биофизических и биохимических систем.

VII. Заключение

В коллоидной химии наночастицы рассматриваются как ультрадисперсные частицы. Среди ультрадисперсных систем особое место занимают системы, в которых частицы имеют специфическую коллоидную природу: к ним относятся мицеллярные системы, микроэмульсии, адсорбционные слои ПАВ на поверхности раздела фаз и слои Ленгмюра–Блоджетт.

Разработанные в коллоидной химии методы получения и исследования ультрадисперсных систем могут весьма эффективно применяться в нанохимии и нанотехнологии. Во многих случаях методы коллоидной химии позволяют четко регулировать размеры, форму, состав ультрадисперсных частиц и свойства образованных ими структур. Теоретические концепции коллоидной химии, касающиеся поверхностных явлений, устойчивости и эволюции дисперсных систем, в сочетании с моделями, используемыми для изучения термодинамики необратимых процессов и синергизма, могут успешно применяться и для нанодисперсных систем.

Литература

1. П.А.Ребиндер, Г.И.Фукс. *Успехи коллоидной химии*. Наука, Москва, 1973. С. 5
2. D.H.Everett. *Basic Principles of Colloid Science*. Royal Society of Chemistry, London, 1988
3. J.Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1994
4. П.А.Ребиндер. *Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия*. Наука, Москва, 1979
5. П.П.Веймарн, Б.В.Мальшев. *Журн. Рус. хим. о-ва*, **42**, 484 (1910)
6. *Микроэмульсии. Структура и динамика*. (Под ред. С.Е.Фриберга, П.Ботореля). Мир, Москва, 1990
7. А.Адамсон. *Физическая химия поверхностей*. Мир, Москва, 1978
8. Ю.И.Петров. *Физика малых частиц*. Наука, Москва, 1982
9. *Langmuir–Blodgett Films*. (Ed. G.G.Roberts). Plenum, New York, 1990
10. P.Mukerjee, K.J.Mysels. *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1971
11. *Thin Liquids Films. (Surf. Sci. Ser. Vol. 29)*. (Ed. I.B.Ivanov). Marcel Dekker, New York, 1985
12. В.Н.Измайлова, Г.П.Ямпольская, Б.Д.Сумм. *Поверхностные явления в белковых системах*. Химия, Москва, 1988
13. П.М.Кругляков, Д.Р.Ексерова. *Пена и пенные пленки*. Химия, Москва, 1990
14. П.М.Кругляков, Ю.Г.Ровин. *Физикохимия черных углеродородных пленок*. Наука, Москва, 1978

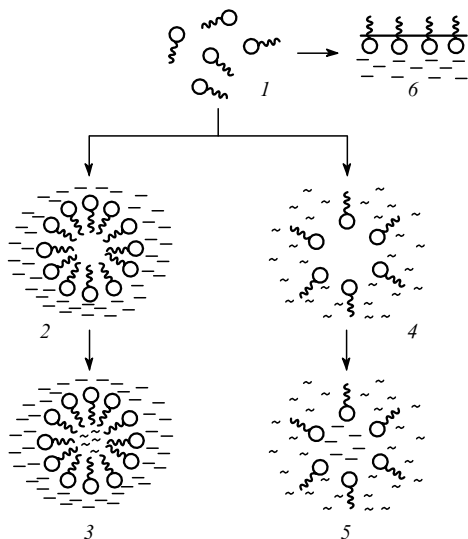


Рис. 4. Схема образования организованных структур в растворах ПАВ.

1 — раствор ПАВ, 2 — прямая мицелла в водном растворе, 3 — солюбилизация неполярной жидкости прямой мицеллой, 4 — обратная мицелла в неполярной жидкости, 5 — солюбилизация полярной фазы обратной мицеллой, 6 — адсорбционный слой ПАВ на поверхности раздела водный раствор–воздух.

15. Б.Д.Сумм, Ю.В.Горюнов. *Физико-химические основы смачивания и растекания*. Химия, Москва, 1976
16. С.С.Духин, Н.Н.Рулев, Д.С.Димитров. *Коагуляция и динамика тонких пленок*. Наукова думка, Киев, 1986
17. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **69**, 41 (2000)
18. Р.М.Ажаян, Т.В.Еббесен. *Rep. Prog. Phys.*, **60**, 1025 (1997)
19. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев. *Смачивающие пленки*. Наука, Москва, 1984
20. Б.Д.Сумм, Э.А.Пауд. В кн. *Успехи коллоидной химии и физико-химической механики*. Наука, Москва, 1992. С. 31
21. Р.Еhrenfest. *Ann. Phys.*, **61**, 440 (1920)
22. Г.Е.Горелик. *Почему пространство трехмерно?* Наука, Москва, 1982
23. В.В.Тарасов. *Журн. физ. химии*, **24**, 111 (1950)
24. В.В.Тарасов. *Докл. АН СССР*, **46**, 22 (1945)
25. В.В.Тарасов. *Докл. АН СССР*, **58**, 577 (1947)
26. И.М.Лифшиц. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **22**, 471 (1952)
27. И.М.Лифшиц. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **22**, 475 (1952)
28. П.С.Лаплас. *Изложение системы мира*. Наука, Ленинград, 1982
29. T.Castro, R.Reifenberger, E.Choi, R.Andres. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **42**, 8548 (1990)
30. A.N.Goldstein, C.M.Echer, A.P.Alivisatos. *Science*, **256**, 1425 (1992)
31. Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **63**, 431 (1994)
32. А.И.Гусев. *Успехи физ. наук*, **168**, 53 (1998)
33. Р.Ф.Хайрутдинов. *Коллоид. журн.*, **59**, 581 (1997)
34. А.И.Гусев. *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*. УрО РАН, Екатеринбург, 1998
35. Е.Мatiyević. *Langmuir*, **10**, 8 (1994)
36. М.Р.Пилени. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6961 (1993)
37. Т.Сведберг. *Образование коллоидов*. НХТИ, Ленинград, 1927
38. М. Faraday. *Philos. Trans.*, **147**, 145 (1857)
39. R.Zsigmondy. *Liebigs Ann.*, **301**, 29, (1898)
40. Т.Сведберг. *Berichte*, **38**, 3616, (1905)
41. P.P. von Veimarn. *Koll.-Zeitschr.*, **9**, 25 (1911)
42. S.Mann. *Nature (London)*, **365**, 499 (1993)
43. A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5457 (1993)
44. R.V.Siegel. *Nanostruct. Mater.*, **3**, 1 (1993)
45. А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **66**, 750 (1997)
46. Р.Ф.Хайрутдинов. *Успехи химии*, **67**, 125 (1998)
47. Т.Tsuchida, J.Kitayima. *J. Mater. Sci.*, **27**, 2713 (1992)
48. Z.-C.M.Hu, M.T.Harris, C.H.Byers, J.Sjoberg, S.E.Friberg, A.Amran. *J. Disp. Sci. Technol.*, **16**, 31 (1995)
49. О.Б.Павлова-Веревкина, В.В.Назаров, Е.Д.Политова, А.В.Перцов. *Коллоид. журн.*, **59**, 686 (1997)
50. Z.-C.M.Hu, M.T.Harris, C.H.Byers. *J. Colloid Interface Sci.*, **198**, 87 (1998)
51. О.Б.Павлова-Веревкина, Е.Д.Политова, В.В.Назаров. *Коллоид. журн.*, **62**, 515 (2000)
52. K.Kandori, A.Yasukawa, T.Ishikawa. *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 446 (1996)
53. M.E.Carloti, S.Morel, R.Cavalli. *J. Disp. Sci. Technol.*, **14**, 35 (1993)
54. M.C. van der Leeden, G.M. van Rosmalen. *J. Colloid. Interface Sci.*, **171**, 142 (1995)
55. J.H.Fendler. *Chem. Rev.*, **87**, 877 (1987)
56. V.Peyre, O.Spalla, L.Belonli, M.Nabavi. *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 184 (1997)
57. O.Spalla, P.Kélicheff. *J. Colloid Interface Sci.*, **192**, 43 (1997)
58. А.А.Абрамзон. *Поверхностно-активные вещества*. Химия, Ленинград, 1981
59. Дж.Гордон. *Органическая химия растворов электролитов*. Мир, Москва, 1979
60. О.Я.Самойлов. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов*. Изд-во АН СССР, Москва, 1957
61. А.И.Русанов. *Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ*. Химия, С.-Петербург, 1992
62. Е.Е.Заев. *Коллоид. журн.*, **62**, 175 (2000)
63. E.Szajdzinska-Pietek, R.Maldonado, L.Kevan, R.R.M.Jones, M.J.Coleman. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 784 (1985)
64. R.R.M.Jones, R.Maldonado E.Szajdzinska-Pietek, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **90**, 1126 (1986)
65. L.Kevan, P.Bagliani. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 275 (1990)
66. N.Gorski, J.Kalus. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4390 (1997)
67. *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии*. (Под ред. К.Миттеля). Мир, Москва, 1980
68. *Structure and Reactivity in Reversed Micelles*. Elsevier, Amsterdam, 1989
69. H.F.Eicke, H.Christen. *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 417 (1974)
70. H.Christen, H.F.Eicke. *J. Phys. Chem.*, **78**, 1423 (1974)
71. B.Derecskei, A.Derecskei-Kovacs, Z.A.Schelly. *Langmuir*, **15**, 1981 (1999)
72. I.Abou-Nemeh, H.J.Bart. *Langmuir*, **14**, 4451 (1998)
73. D.Liu, J.Ma, H.Cheng, Z.Zhao. *Colloids Surf. A*, **143**, 59 (1998)
74. Z.A.Schelly. *J. Mol. Liq.*, **72**, 3 (1997)
75. M.Antonietty, S.Lohmann, C. van Niel. *Macromolecules*, **25**, 1139 (1992)
76. M.Antonietty, W.Bremser, D.Müschelborn, C.Rsenauer, B.Schupp, M.Schmidt. *Macromolecules*, **24**, 6636 (1991)
77. D.Donescu, M.Teodorescu, L.Fusulan, C.Petcu. *J. Disp. Sci. Technol.*, **20**, 1085 (1999)
78. C.Sonesson, K.Holmberg. *J. Colloid Interface Sci.*, **141**, 239 (1991)
79. A.V.Levashov. *Pure Appl. Chem.*, **64**, 1125 (1992)
80. G.Headstrom, J.P.Slotte, M.Baclund, O.Molander, J.B.Rosenholm. *Biocatalysis*, **6**, 281 (1992)
81. T.P.Hoar, J.H.Schulman. *Nature (London)*, **152**, 102 (1943)
82. R.Aveyard, T.Lawless. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 1755 (1986)
83. A.Pouchelon, J.Meunierv, D.Langevin. *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 277 (1980)
84. B.Medhage, M.Almgren, Y.Alsins. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7753 (1993)
85. D.Langevin. In *Reverse Micelles*. (Eds P.L.Luisi, B.E.Straub). Plenum, New York, 1984
86. M.-J.Schwuger, K.Stickdorn, R.Schomäcker. *Chem. Rev.*, **95**, 849 (1995)
87. J.Gu, Z.A.Schelly. *Langmuir*, **13**, 4256 (1997)
88. P.D.I.Fletcher, A.M.Hove, B.H.Robinson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 985 (1987)
89. M.A.Middleton, R.S.Schechter, K.P.Johnson. *Langmuir*, **6**, 920 (1990)
90. L.E.Scriven. *Nature (London)*, **263**, 123 (1976)
91. T.Hellweg, D.Langevin. *Physica A*, **264**, 370 (1999)
92. C.Tojo, M.C.Blanco, M.A.López-Quintela. *Langmuir*, **13**, 4527 (1997)
93. M.Boutonnet, J.Kizling, P.Stenius, G.Marie. *Colloids Surf.*, **5**, 209 (1982)
94. R.Toroude, P.Girard, G.Maire, M.Kizling, M.Boutonnet-Kizling, P.Stenius. *Colloids Surf.*, **67**, 19 (1992)
95. M.P.Pileni. *Langmuir*, **13**, 3266 (1997)
96. J.B.Nagy. *Colloids Surf.*, **35**, 201 (1989)
97. A.Manna, B.D.Kulkarni, K.Bandyopadhyay, K.Vijayamohanan. *Chem. Mater.*, **9**, 3032 (1997)
98. P.Lianos, J.K.Thomas. *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 299 (1986)
99. C.Petit, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **92**, 2282 (1988)
100. T.F.Towey, A.K.Lodhi, B.H.Robinson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3757 (1990)
101. L.Motte, C.Petit, L.Boulanger, P.Lixon, M.P.Pileni. *Langmuir*, **8**, 1049 (1992)
102. A.L.Rogach, A.Kornowski, M.Gao, A.Eychmüller, H.Weller. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3065 (1999)
103. K.Kandori, K.Kon-no, A.Kitahara. *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 579 (1987)
104. K.Kandori, K.Kon-no, A.Kitahara. *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 78 (1988)
105. Л.Н.Ерофеев, А.В.Раевский, О.И.Колесова, Б.С.Гришин, Т.И.Писаренко. *Хим. физика*, **15**, 106 (1996)
106. J.D.Hopwood, S.Mann. *Chem. Mater.*, **9**, 1819 (1997)
107. L.Qi, J.Ma, H.Cheng, Z.Zhao. *Colloid Surf. A*, **108**, 117 (1996)
108. H.Yamauchi, T.Ishikawa, S.Kondo. *Colloids Surf.*, **37**, 71 (1989)
109. K.Osseo-Asare, F.J.Arrigada. *Colloids Surf.*, **50**, 311 (1990)
110. F.J.Arrigada, K.Osseo-Asare. *Colloids Surf.*, **69**, 105 (1992)
111. P.A.Ayyub, A.N.Maitra, D.O.Shah. *Physica C*, **168**, 571 (1990)
112. P.Kumar, V.Pillai, S.R.Bates, D.O.Shah. *Mater. Lett.*, **16**, 68 (1993)
113. P.Kumar, V.Pillai, D.O.Shah. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 675 (1993)
114. F.J.Arrigada, K.Osseo-Asare. *J. Disp. Sci. Technol.*, **15**, 59 (1994)
115. B.Sjöström, B.Bergentahl, M.Lindenberg, Å.C.Rasmuson. *J. Disp. Sci. Technol.*, **15**, 89 (1994)

116. L.Qi, J.Ma, H.Cheng, Z.Zhao. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3460 (1997)
117. S.G.Dixit, A.R.Mahadeshwar, S.K.Haram. *Colloids Surf. A*, **133**, 69 (1998)
118. D.L.Naylor. *J. Mater. Sci.*, **7**, 2288 (1992)
119. N.Duxin, N.Brun, C.Collieux, M.P.Pileni. *Langmuir*, **14**, 1984 (1998)
120. S.J.Oldenburg. *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 243 (1998)
121. V.V.Hardikar, E.Matijević. *J. Colloid Interface Sci.*, **221**, 133 (2000)
122. I.Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1848 (1917)
123. А.М.Блинов. *Успехи физ. наук*, **155**, 443 (1988)
124. Г.П.Ямпольская, В.Н.Измайлова, Г.Ц.Разникова, П.В.Нусс. *Изв. АН. Сер. физ.*, **59**, 109 (1995)
125. В.В.Арсланов. *Успехи химии*, **63**, 3 (1994)
126. A.-F.Mingotand, C.Mingotand, L.K.Patterson. *Handbook of Monolayers*. Academic Press, Orlando, 1993
127. V.L.Colvin, A.N.Goldstein, A.P.Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5221 (1992)
128. G.Chumanov, K.Sokolov, B.W.Gregory, T.M.Cotton. *J. Phys. Chem.*, **99**, 9466 (1995)
129. J.Jang, F.C.Meldrum, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **99**, 5500 (1995)
130. А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **69**, 60 (2000)
131. R.H.Tredgold, R.A.Allen, P.Hodge, E.Khoshdel. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **20**, 1385 (1987)
132. K.V.Blodgett. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935)
133. З.Я.Берестнева, В.А.Каргин. *Успехи химии*, **24**, 249 (1955)
134. *Процессы реального кристаллообразования*. (Под ред. Н.В.Белова). Наука, Москва, 1977
135. S.D.Burnside, V.Shklover, C.Barb , P.Comte, F.Arendse, K.Brooks, M.Gr tzel. *Chem. Mater.*, **10**, 2419 (1998)
136. М.М.Хворов, Р.Р.Нигматуллин. *Физика тв. тела*, **32**, 2294 (1990)
137. В.И.Трефилов, Г.И.Саввакин, В.В.Скороход, Ю.М.Солонин, А.Ф.Хриенко. *Докл. АН СССР*, **239**, 838 (1978)
138. J.P.Caselier. *J. Disp. Sci. Technol.*, **14**, 625 (1993)
139. L.Fernandez-Diaz, A.Putnis, T.J.Cumberbatch. *Eur. J. Miner.*, **2**, 495 (1990)
140. G.G.Stefanov, D.M.Dimitrova, S.B.Borisova, G.G.Ivanov. *Polym. J.*, **28**, 732 (1996)
141. Н.И.Иванова, А.Ф.Путилин, Е.Д.Шукин. *Коллоид. журн.*, **58**, 613 (1996)
142. H.F redi-Milhofer, V.B.Ivancic, L.Brececic, N.Filipovi -Vincekovi , D.Kralj, L.Komunjic, M.Marcovic, D.Skrtic. *Colloids. Surf.*, **48**, 219 (1990)
143. H.F redi-Milhofer, R.Bloch, D.Skrtic, N.Filipovi -Vincekovi , N.Garti. *J. Disp. Sci. Technol.*, **14**, 355 (1993)
144. *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry. Surfaces, Colloids, Polymers*. (Ed. D.Anvir). Wiley, Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore, 1997
145. И.В.Мелихов, Е.Н.Китова, А.Н.Каменская, Э.Д.Козловская, Н.Б.Михеев, С.А.Кулюхин. *Коллоид. журн.*, **59**, 780 (1997)
146. И.В.Мелихов, И.Е.Михеева, В.Н.Рудин. *Кристаллография*, **34**, 1272 (1989)
147. С.П.Губин. *Химия кластеров*. Наука, Москва, 1987
148. P.Jena, B.K.Pao, S.N.Khanna. *Physics and Chemistry of Small Clusters*. Plenum, New York, 1987
149. Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
150. С.П.Губин, И.Д.Кособудский. *Успехи химии*, **52**, 1350 (1983)
151. В.В.Смирнов, Л.А.Тюрина. *Успехи химии*, **63**, 57 (1994)
152. С.Б.Бричкин, В.Ф.Разумов, М.Г.Спирин. *Коллоид. журн.*, **62**, 12 (2000)
153. С.Б.Бричкин, В.Ф.Разумов, М.Г.Спирин, М.В.Алфимов. *Докл. АН*, **358**, 198 (1998)
154. Б.Д.Сумм. *Рос. хим. журн.*, **40**, 57 (1996)
155. L.Bergstr m. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **70**, 125 (1997)
156. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. *Поверхностные силы*. Наука, Москва, 1985
157. П.А.Ребиндер. *Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика дисперсных систем*. Наука, Москва, 1979
158. Ж.Фридель. *Дислокации*. (Под ред. А.Л.Ройтбурда). Мир, Москва, 1967
159. R.C.Tolman. *J. Chem. Phys.*, **17**, 333 (1949)
160. Б.Чалмерс. *Теория затвердевания*. Металлургия, Москва, 1968
161. Б.В.Дерягин. *Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок*. Наука, Москва, 1986
162. Б.В.Дерягин, Л.Д.Ландау. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **15**, 662 (1945)
163. E.J.W.Verwey, J.Th.G.Overbeek. *Theory of Stability of Hydrophobic Colloids*. Amsterdam, 1948
164. В.С.Веселовский, В.Н.Перцов. *Журн. физ. химии*, **8**, 245 (1936)
165. А.Д.Шелудко. *Коллоидная химия*. Мир, Москва, 1984
166. А.Д.Шелудко, Б.В.Тошев, Д.Платианов. В кн. *Современная теория капиллярности*. (Под ред. А.И.Русанова, Ф.Ч.Гудрича). Химия, Ленинград, 1980. С. 274
167. И.В.Петрянов, Н.П.Розенблом. *Докл. АН СССР*, **61**, 661 (1948)
168. М.Фольмер. *Кинетика образования новой фазы*. Наука, Москва, 1986
169. X.Z.Wu, B.M.Ocko, E.B.Sirota S.K.Sinha, M.Deutsch, B.H.Cao, M.W.Kim. *Science*, **261**, 1018 (1993)
170. M.J.Regan, E.H.Kawamoto, S.Lee, P.S.Pershan, N.Maskil, M.Dentsch, O.M.Magnussen, B.M.Ocko, L.E.Berman. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2498 (1995)
171. Б.Д.Сумм. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **34**, 59 (1993)
172. Б.Д.Сумм. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **40**, 400 (1999)
173. Б.Д.Сумм, Е.Ю.Ильичев. *Журн. физ. химии*, **70**, 316 (1996)
174. В.К.Семенченко. *Поверхностные явления в металлах и сплавах*. Гостехтеориздат, Москва, 1957
175. А.И.Быховский. *Растекание*. Наукова думка, Киев, 1983
176. P.G.de Gennes. *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 827 (1985)
177. Г.А.Аксельруд, М.А.Альтшулер. *Введение в капиллярно-химическую технологию*. Химия, Москва, 1983
178. Ю.А.Чизмаджев, В.С.Маркин, М.Р.Тарасевич, Ю.Г.Чирков. *Макрокинетика процессов в пористых средах*. Наука, Москва, 1971
179. С.А.Кукушкин, В.В.Слезов. *Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок*. Наука, С.-Петербург, 1996
180. Н.А.Фукс. *Механика аэрозолей*. Изд-во АН СССР, Москва, 1955
181. T.Nakayama, A.Nakahara, M.Matsushita. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 1114 (1995)
182. M.Y.Lin, H.M.Lindsay, D.A.Weitz, R.C.Ball, R.Klein, P.Meakin. *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, **41**, 2005 (1990)
183. D.A.Weitz, M.Y.Lin, H.M.Lindsay. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **10**, 133 (1991)
184. И.В.Ефремов. *Периодические структуры*. Химия, Ленинград, 1971
185. H.Zocher. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **147**, 91 (1925)
186. J.D.Bernal, I.Fankuchen. *Nature (London)*, **139**, 923 (1937)
187. I.Das, P.Singh, N.R.Agrawal, R.P.Rastogi. *J. Colloid Interface Sci.*, **192**, 420 (1997)
188. S.Kai, S.C.M ller, J.Ross. *J. Phys. Chem.*, **87**, 806 (1983)
189. I.Das, A.Pushkarna, R.S.Lall. *J. Cryst. Growth*, **82**, 361 (1988)
190. I.Das, A.Pushkarna, N.R.Agrawal. *J. Phys. Chem.*, **93**, 7269 (1989)
191. S.C.M ller, S.Kai, J.Ross. *Science*, **216**, 635 (1982)
192. I.Das, S.Chand, A.Pushkarna. *J. Phys. Chem.*, **93**, 7435 (1989)
193. Т.А.Айзатуллин, В.Л.Лебедев, К.М.Хайлов. *Океан. Активные поверхности и жизнь*. Гидрометеониздат, Ленинград, 1979
194. И.В.Мелихов, Б.М.Долгоносов. *Докл. АН СССР*, **299**, 1175 (1988)
195. И.В.Мелихов, Б.М.Долгоносов. *Коллоид. журн.*, **51**, 911 (1989)
196. T.Serra, J.Colomer, X.Casamitjana. *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 466 (1997)
197. H.Tateyama, P.J.Scales, M.Ooi, S.B.Johnson, K.Rees, D.V.Boger, Th.W.Healy. *Langmuir*, **13**, 6393 (1997)
198. A.K.Arora, B.V.R.Tata. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **78**, 49 (1998)
199. З.Н.Маркина. В кн. *Успехи коллоидной химии*. Наука, Москва, 1973. С. 234
200. L.De Maeyer, C.Trachimov, U.Kaatze. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8480 (1998)
201. А.И.Русанов, Ф.М.Куни, А.К.Щекин. *Коллоид. журн.*, **62**, 199 (2000)
202. Ф.М.Куни, А.К.Щекин, А.П.Гринин, А.И.Русанов. *Коллоид. журн.*, **62**, 204 (2000)
203. В.П.Тихонов. В кн. *Успехи коллоидной химии*. ФАН, Ташкент, 1987. С. 310
204. В.А.Волков. В кн. *Успехи коллоидной химии*. Химия, Ленинград, 1991. С. 185
205. P.Hansson. *Langmuir*, **14**, 2269 (1998)

OBJECTS AND METHODS OF COLLOIDAL CHEMISTRY IN NANOCHEMISTRY**B.D.Summ, N.I.Ivanova**

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932-8846*

Experimental methods and theoretical concepts of colloidal chemistry regarding their possible use in nanochemistry and nanotechnology. The main types of disperse systems which can be considered as nanosystems are distinguished. Some methods for the preparation of colloidal nanosystems are described. Conditions of extrapolation of phenomenological laws of colloidal chemistry to nano-size objects are considered. Examples of self-organised colloidal structures are given.

Bibliography — 205 references.

Received 27th July 2000