

Нанохимия металлов

Г.Б.Сергеев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0283

Рассмотрены результаты работ по нанохимии металлов, опубликованные в последние годы. Основное внимание уделено методам получения наночастиц металлов и химическим реакциям с их участием. Рассмотрены способы стабилизации и физико-химические свойства наночастиц индивидуальных металлов, а также частиц, включающих атомы нескольких металлов. Описаны процессы самоорганизации наночастиц. Обсуждены перспективы применения наночастиц металлов в полупроводниковой технике, катализе, фотокатализе, биологии и медицине. Библиография — 165 ссылок.

Оглавление

I. Введение	915
II. Получение и химические превращения наночастиц металлов	915
III. Крионанохимия металлов	920
IV. Ансамбли с участием наночастиц	922
V. Фотохимия и нанопотоника	924
VI. Полупроводники и сенсоры	925
VII. Катализ на наночастицах	927
VIII. Наночастицы в биологии и медицине	929
IX. Заключение	930

I. Введение

Последнее десятилетие XX в. ознаменовалось повышением интереса специалистов в областях физики, химии, материаловедения и других к наночастицам: их получению, свойствам и различным превращениям. Это связано с тем, что у частиц нанометровых размеров были обнаружены особые механические, оптические, электрические и магнитные свойства, отличные от свойств аналогичных макрочастиц. Начиная с 1990 г., наблюдался ежегодный рост числа публикаций, посвященных как самим наночастицам, так и возможностям их применения в нанотехнологиях. Уже появились многочисленные обобщающие публикации по методам получения, стабилизации, оптическим, магнитным и другим свойствам наночастиц, в частности, опубликован ряд монографий, сборников статей и обзоров, посвященных наночастицам металлов и полупроводников, а также материалам, полученным на их основе.^{1–15}

В то же время изучение химических превращений с участием наночастиц находится в начальной стадии, и даже сам термин «нанохимия» как ключевое слово в реферативных журналах появился сравнительно недавно. Настоящий обзор призван восполнить этот пробел. Он посвящен главным образом химическим превращениям с участием наночастиц

металлов, хотя в нем имеется и специальный раздел, в котором рассмотрены методы получения, стабилизации и физико-химические свойства наночастиц отдельных металлов, наночастиц, содержащих несколько разных металлов, и наночастиц соединений металлов.

В обзоре на примере публикаций, подавляющее большинство которых вышло в свет в 2000 г., предпринята попытка проследить основные тенденции развития этого нового направления научных исследований. Особое внимание уделено использованию низких температур при изучении активности металлических наночастиц, а также размерным эффектам. (Вопрос о влиянии размера частицы на ее реакционную способность до сих пор остается одним из наиболее интересных и трудноразрешимых в современной химии.¹⁶) Обсуждены вопросы самоорганизации наночастиц и их применение в катализе и фотокатализе. Рассмотрены основные проблемы химии наночастиц и наноматериалов и указаны подходы к их решению.

II. Получение и химические превращения наночастиц металлов

До последнего времени к наночастицам относили частицы размером от 1 до 100 нм (в некоторых работах этот интервал был еще шире — от 1 до 1000 нм), хотя, следуя СИ (приставка нано- используется для образования дольных единиц — 10^{-9}), в качестве наночастиц следует рассматривать только частицы размером 1–10 нм, а частицы размером 100 нм правильнее относить к ультрадисперсным и рассматривать полученные на их основе материалы как макроскопические.

Нанохимия исследует методы получения и химические свойства частиц, имеющих размеры 1–10 нм. С реакционной способностью наночастиц связаны наиболее интересные

Г.Б.Сергеев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии низких температур МГУ. Телефон: (095) 939–5442, e-mail: gbs@kinet.chem.msu.ru

Область научных интересов: криохимия, химическая кинетика, реакции наночастиц металлов, химия наноматериалов.

Дата поступления 28 марта 2001 г.

проблемы нанохимии. Например, химические свойства частиц размером 1 нм, включающих ~ 10 атомов металла, можно изменить добавлением лишь одного атома. Поэтому важно знать и правильно понимать химические и физические закономерности, управляющие активностью частиц размером порядка 1 нм.

Изучение зависимости химических и физических свойств наночастиц от числа входящих в их состав атомов металлов и природы связанных с наночастицей лигандов представляет собой новое направление в нанохимии. В настоящее время в этой области идет накопление материала, который позволит понять влияние геометрии, электронных и размерных свойств таких систем на их реакционную способность. Наиболее детально изучены свойства наночастиц, полученных в газовой фазе. Одновременное применение методов сверхзвуковой струи, импульсных лазеров и масс-спектрометрии позволило получить, идентифицировать и охарактеризовать «свободные» наночастицы металлов с различным числом атомов. Зависимость химической активности наночастиц в газовой фазе от числа входящих в них атомов была детально изучена на примере частиц ниобия¹⁷ и железа.¹⁸

В настоящее время интересы исследователей сосредоточены на разработке методов получения и стабилизации наночастиц металлов в жидкой фазе. При этом особое внимание уделяется получению монодисперсных частиц.

1. Восстановление в растворе

Важное значение в решении проблемы получения монодисперсных частиц имеют методы химического восстановления. Такие методы используются главным образом для синтеза наночастиц золота и серебра, реже для получения частиц платины, кобальта, никеля, меди.

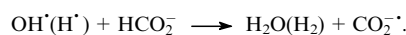
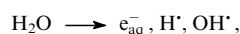
Сферические наночастицы серебра размером 3.3–4.8 нм были синтезированы восстановлением азотнокислого серебра борогидридом натрия в присутствии дибромид бис[(три-метиламмоний)деканойламино)этил]дисульфида в качестве стабилизатора.¹⁹ Полученные частицы характеризуются интенсивным оптическим поглощением в области длин волн 400 нм, отвечающим плазмонному пику серебра, что свидетельствует о металлической природе частиц. Исследовано влияние среды на стабильность полученных частиц серебра и установлено, что они агрегируются в присутствии серной и соляной кислот. Устойчивость частиц серебра зависит и от pH среды; при pH 5–9 в водной среде частицы стабильны в течение недели. Увеличение или уменьшение pH приводит к быстрой агрегации и осаждению частиц серебра. Влияние pH среды на устойчивость частиц золота выражено менее сильно, чем на частицы серебра.

Для получения наночастиц металлов контролируемых размеров (1–2 нм) в качестве матрицы использовали амфифильный полимер поли(октадецилсилоксан).²⁰

Гибридные матрицы на основе полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами (ПАВ) были использованы как наноструктурированные среды для восстановления различных солей платины борогидридом натрия и гидразином. Показано, что при восстановлении NaBH_4 в основном образуются небольшие частицы платины радиусом $\sim 2-3$ нм, а при восстановлении гидразином — частицы размером ~ 40 нм.²¹

В работе²² изучены механизм образования, электронные спектры и реакции наночастиц кобальта в водных растворах. При радиационно-химическом восстановлении ионов кобальта из водных растворов $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ и HCOONa получены сферические частицы кобальта диаметром 2–4 нм. В качестве стабилизатора использовали полиакрилат натрия с молекулярной массой 2100. При радиоллизе образуются сольвати-

рованные электроны e_{aq}^- , гидроксильные радикалы, атомы водорода и ион-радикалы $\text{CO}_2^{\cdot-}$.



Гидратированные электроны и ион-радикалы $\text{CO}_2^{\cdot-}$ восстанавливают ионы Co^{2+} , при этом формируются наночастицы кобальта, имеющие максимум поглощения в области длин волн 200 нм. Методом импульсного радиоллиза показано, что восстановление Co^{2+} и образование наночастиц кобальта происходит по автокаталитическому механизму.

При радиационно-химическом восстановлении ионов Ni^{2+} в водных растворах $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, содержащих изопропиловый спирт, в присутствии полиэтилена, полиакрилата и поливинилсульфата образуются золи металла, содержащие сферические частицы диаметром 2–4 нм. Наночастицы никеля, легко окисляющиеся O_2 и H_2O_2 , при взаимодействии с ионами серебра образуют довольно устойчивые наносистемы Ni-Ag .²³

Сферические частицы меди размером 20–100 нм получены при γ -радиоллизе водных растворов $\text{KCu}(\text{CN})_2$ в присутствии метанола или 2-пропанола как акцепторов гидроксильных радикалов.²⁴

В работе²⁵ изучено образование частиц серебра при γ -радиоллизе растворов азотнокислого серебра в воде, этаноле и 0.01 М $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$. Фрактальная размерность агрегатов частиц в воде, этаноле и $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ составляла соответственно 1.81, 1.73 и 1.70.²⁵ В статье²⁶ описано получение устойчивых наночастиц (средний размер 1–2 нм) платины, родия и рутения в органических средах в результате нагревания соответствующих коллоидных растворов гидроксидов металлов в этиленгликоле.

В работе²⁷ частицы серебра размером 2–7 нм были получены электрохимическим растворением металлического анода (пластина серебра) в апротонном растворе тетрабутиламмонийбромида в ацетонитриле. Показано, что на этот процесс влияют такие характеристики, как плотность тока и природа катода. Так, при высоких плотностях тока в неравновесных условиях могут образовываться частицы неправильной формы. В интервале от -1.35 до -6.90 нА·см⁻² диаметр частиц меняется от 6 ± 0.7 до 1.7 ± 0.4 нм. При восстановлении ионов серебра, стабилизированных солью тетрабутиламмонийбромида, происходит образование нано-

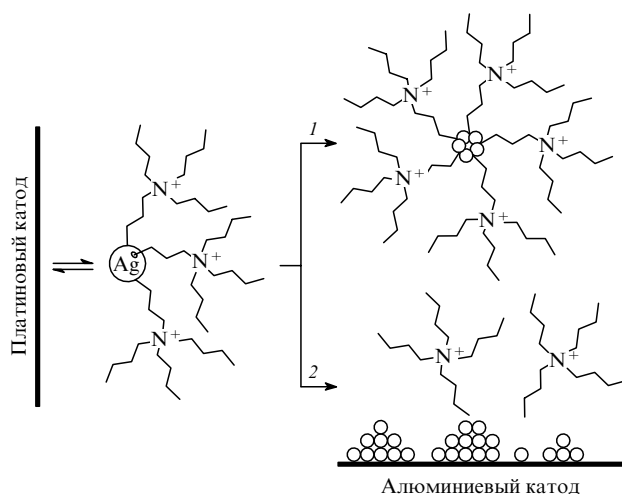


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая конкуренцию двух процессов. 1 — образование частиц серебра, 2 — осаждение частиц и формирование пленки.²⁷

частиц серебра и их осаждение на катодах, в качестве которых использовали платину и алюминий (рис. 1). При использовании платиновых катодов образуются в основном сферические наночастицы серебра, а на катоде из алюминия формируются и осаждаются только пленки. Анализ оптических спектров наночастиц при их синтезе позволил сделать вывод о существовании автокаталитической стадии в этом процессе. Обнаружены также линейная зависимость полуширины пика поверхностного плазмона частицы от величины $1/R$ (R — радиус частицы) и сдвиг полосы плазмона в сторону низких частот с уменьшением размера частицы.

2. Реакции в мицеллах, эмульсиях и дендримерах

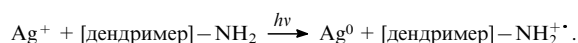
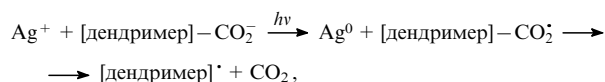
Для получения наночастиц металлов и их соединений используют мицеллы, эмульсии и дендримеры,[†] которые можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие синтезировать частицы определенных размеров. Наночастицы кристаллического висмута размером менее 10 нм были получены восстановлением растворенных в воде солей висмута внутри обращенных мицелл на основе диэтилоксисульфосукцината натрия (принятое обозначение АОТ).²⁸ Смешивание растворенного в изооктане АОТ с определенным количеством водного раствора $\text{Bi}(\text{OOC})_4$ приводило к образованию обращенных мицелл. Мицеллярный раствор NaBH_4 готовили аналогичным образом при таком же отношении $w = [\text{H}_2\text{O}]:[\text{АОТ}]$. Оба раствора смешивали в атмосфере аргона. После выдерживания такой смеси в течение нескольких часов при комнатной температуре осаждались частицы висмута. Жидкую фазу удаляли в вакууме, а сухой остаток диспергировали в толуоле. Полученный описанным методом раствор темного цвета содержал по данным методов порошковой рентгенографии и электронной микроскопии частицы висмута размером 3.2 ± 0.35 нм при $w = 2$ и 6.9 ± 2.2 нм при $w = 3$. Если для защиты от окисления кристаллических частиц висмута использовали полимеры, то размер частиц увеличивался до 20 нм и более.²⁹

При восстановлении в воде солей родия в присутствии амфифильного блоксополимера стирола с этиленоксидом и анионного ПАВ (додецилсульфата натрия) образуются частицы родия диаметром 2–3 нм, стабилизированные блоксополимером.³⁰ В работе³¹ были получены люминесцентные наноматериалы на основе оксида иттрия, легированного европием. Они синтезированы с использованием неионных обращенных микроэмульсий на основе полиэтиленоксида и других эфиров.

В настоящее время ведутся активные поиски макромолекул, которые можно использовать в качестве матриц для синтеза наночастиц. В подобных методах молекулы стабилизатора взаимодействуют с поверхностью металлической частицы и влияют на ее рост. Например, при восстановлении ионов двухвалентной меди в присутствии поли-*N*-винилпирролидона при температуре 11°C образуются частицы диаметром 7 ± 1.5 нм, а при температуре 30°C — диаметром до 10 ± 2 нм.³² Интересные результаты получены при изучении влияния температуры на устойчивость уже сформировавшихся наночастиц. Если частицы меди, образовавшиеся при 11°C, нагревать до 30°C, то защитная функция полимерной оболочки теряется; при этом увеличивается агрегация и

ускоряется окисление частиц металла. Противоположный результат получают при понижении температуры системы, образовавшейся при 30°C, до 11°C: агрегации частиц не происходит, их размер сохраняется неизменным, а устойчивость к окислению повышается. Конкуренция протекания различных процессов, связанная с изменением температуры, отражается не только на устойчивости полученных частиц, но и на их распределении по размерам.

Фотохимическим восстановлением ионов Ag^+ в присутствии дендримеров с концевыми amino- и карбоксильными группами синтезированы частицы серебра со средним размером ~ 7 нм.³³ Ниже представлен возможный механизм образования частиц.



Размер частиц можно контролировать, меняя природу дендримеров. В последнее время для стабилизации наночастиц металлов активно используют дендримеры на основе полиамидаминов и их различных модификаций. Пример использования дендримеров в качестве микрореакторов для синтеза наночастиц металлов приведен в работе³⁴. Монодисперсные сферические полиамидаминные дендримеры проникаемы для низкомолекулярных реагентов. Добавление, например, HAuCl_4 к водному раствору дендримера, содержащего первичные и третичные аминогруппы, приводит к появлению протонированного дендримера с AuCl_4^- в качестве противоиона. При восстановлении анионов AuCl_4^- боргидридом натрия образуются частицы золота размером 1–5 нм. Изменяя отношение концентраций противоионов AuCl_4^- и концевых аминогрупп (D) или диаметр (поколение) дендримера, можно контролировать размер частиц. Восстановление ионов золота в дендримере девятого поколения (G.9) при значениях $D = 1:4$, $1:2$ и $1:1$ приводило к появлению сферических частиц золота размером 2.5, 3.3 и 4 нм соответственно. При значении $D = 1:1$ в дендримерах поколений G.6, G.7, G.8 и G.9 формировались частицы золота размером 2, 2.5, 3.2 и 4 нм.

Восстановлением солей золота и серебра в присутствии модифицированных дендримеров получены частицы со средним диаметром 2–6 нм. Спектральным методом установлен автокаталитический характер реакции.³⁵

Перспективы использования мезопор при синтезе различных наноразмерных материалов рассмотрены в работе³⁶. Наночастицы серебра и сульфида серебра получены в наноразмерных полостях перфторированных иономерных мембран.³⁷ Восстановление ионов металлов в присутствии аминокдекстрана и стирола приводит к образованию сферических частиц полистирола диаметром ~ 2.0 мкм, покрытых островками золота и серебра размером от 5 до 200 нм.³⁸

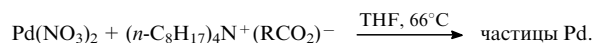
3. Частицы разной формы и пленки

Размер и форма частиц часто определяются методом их получения, однако важное значение имеет также соотношение скоростей процессов нуклеации и роста частиц. Каждый из этих процессов, в свою очередь, зависит от изменений таких условий реакции, как температура, природа и концентрация металла или лиганда, характер стабилизатора и восстановителя. Детально проблемы нуклеации и роста частиц рассмотрены в обзоре¹⁵.

Для управления формой наночастиц металла, получаемых при восстановлении солей металлов, в качестве восстановителя и стабилизатора предложено использовать соли тетра-*n*-октиламмония и карбоновых кислот с общей форму-

[†] Дендримеры — это сильно разветвленные макромолекулы, включающие центральное ядро, промежуточные повторяющиеся единицы и концевые функциональные группы. Дендримеры с небольшим числом промежуточных звеньев существуют в «открытой» форме, а с большим числом звеньев образуют сферические трехмерные структуры. Концевые группы дендримеров можно модифицировать гидроксильными, карбоксильными или углеводородными группами.

лой $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+(\text{RCO}_2)^-$ (см.³⁹). Частицы палладия размером от 1.9 до 6.2 нм получали по реакции



Размер и форму частиц определяли с помощью электронной микроскопии. Было найдено, что если анионом служил ацетат, дихлорацетат, пивалат или пируват, то в основном формировались сферические частицы. Однако если нитрат палладия в тех же условиях обрабатывали избытком $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+(\text{HOCH}_2\text{CO}_2)^-$, то наряду со сферическими частицами образовывались частицы треугольной формы со средним размером 3.6 нм. Изменение формы авторы работы³⁹ связывали с наличием гидроксильной группы у аниона.

Соединение никеля $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD — циклоокта-1,5-диен) использовали для определения роли остатка гликолевой кислоты (восстановительной или стабилизирующей) в процессе восстановления.³⁹ Реакция проходила по схеме



Так как никель в $\text{Ni}(\text{COD})_2$ находится в нульвалентном состоянии, то гликолат может действовать только как стабилизатор, а восстановителем является водород, который восстанавливает COD до циклооктана. С помощью метода электронной микроскопии установлено, что в результате реакции образуются кристаллические частицы никеля со средним размером 4.5 нм преимущественно треугольной формы. В контрольных опытах с использованием $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ или $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+\text{NO}_3^-$ как стабилизаторов формировались сферические частицы. Треугольная форма частиц была дополнительно подтверждена методом сканирующей туннельной микроскопии. Механизм влияния гликолата на морфологию получаемых частиц, вероятно, связан с селективной адсорбцией анионов на растущем нанокристалле, о чем можно судить по изменению спектров поглощения. В процессе синтеза наночастиц исчезает полоса 1621 см^{-1} , принадлежащая растворенному гликолату, и появляется полоса 1604 см^{-1} , относящаяся к адсорбированному. По мнению авторов работы³⁹, изменение наблюдаемых *in situ* ИК-спектров согласуется с предложенным механизмом.

Образование сферических и цилиндрических наночастиц серебра наблюдали в процессе фотохимического восстановления солей серебра в присутствии полиакриловой кислоты.^{40, 41} Полиакриловая кислота дает с ионом Ag^+ комплекс, при облучении которого образуются наночастицы серебра. По данным методов электронной спектроскопии и седиментационного анализа при фотовосстановлении комплекса получают сферические наночастицы серебра размером 1–2 нм. В присутствии модифицированной (частично декарбоксилированной) кислоты помимо сферических образуются также удлинённые частицы (наностержни) длиной до 80 нм с характерным оптическим поглощением в области 500–800 нм. По-видимому, декарбоксилирование нарушает кооперативность процесса связывания полиакриловой кислоты с катионами серебра, уменьшает эффективность стабилизации сферических частиц и облегчает рост наностержней.

Размер формирующихся в присутствии макромолекулярных стабилизаторов частиц металлов зависит от условий образования полимерной защитной оболочки. Если полимер является недостаточно эффективным стабилизатором, то рост частицы может продолжаться и после ее связывания с макромолекулой. Изменяя природу мономера и отвечающего ему полимера, а также концентрацию полимера в растворе, можно контролировать размер и форму получаемых частиц.

Оригинальный способ изменения эффективности стабилизирующего действия полимера предложен в работе⁴². Авторы изучали влияние конформации поли-*N*-изопропил-акриламида на форму наночастиц платины, образующихся при восстановлении K_2PtCl_4 водородом. Этот полимер может изменять свою конформацию при изменении температуры. Ниже 306 К молекулы полимера гидрофильны и имеют вид набухшего клубка; в этом случае до 60% образующихся наночастиц платины имеют неправильную форму. При температуре выше 306 К молекулы полимера гидрофобны и начинают коллапсировать. Стабилизирующая способность таких молекул снижается. Восстановление ионов платины происходит при температуре 313 К на наиболее активной грани {111} растущего нанокристалла, при этом преимущественно (с выходом до 68%) образуются наночастицы кубической формы. На морфологию частиц влияет также соотношение концентраций соли платины и полимера в растворе (хотя и в меньшей степени, чем температура).

Для управления формой и размером наночастиц серебра пригодны методы импульсной соноэлектрохимии (использование ультразвука в электрохимии).^{43, 44} С помощью ультразвука можно очищать и дегазировать поверхность электродов, ускорять массоперенос и увеличивать скорость реакции. Электролизом водных растворов AgNO_3 в присутствии $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ были получены частицы серебра в виде сфер, стержней и дендритов. Они охарактеризованы методами электронной микроскопии, рентгенографии и электронной спектроскопии. Установлено, что форма частиц зависит от длительности импульса ультразвука и концентрации реагентов. Сферические частицы имели диаметр ~20 нм. Диаметр стержней составлял 10–20 нм. В некоторых случаях на их поверхности имелись выпуклости, которые могли развиться в дендриты.

Интересный метод последовательного послойного осаждения тонких (100–300 нм) пленок, содержащих магнитные наночастицы, рассмотрен в работе⁴⁵. Чередующиеся слои магнитных наночастиц, например Fe_3O_4 , и полидиметилдиаллиламмонийбромида сначала осаждали на стеклянную пластину, покрытую парафином и ацетилцеллюлозой. При достижении желаемой толщины пленки слой целлюлозы отделяли и весь образец растворяли в ацетоне. Полученную таким образом суспензию можно наносить на любые пористые или твердые носители. Отмечено, что пленки, содержащие однородные магнитные наночастицы размером ~10 нм, можно использовать в устройствах памяти.⁴⁶

В настоящее время контроль за формой наночастиц считается одной из самых важных проблем нанохимии.⁴⁷ Синтез однородных сферических и стержнеобразных частиц металлического железа описан в работе⁴⁸. Наночастицы получали термическим разложением пентакарбонила железа в присутствии стабилизирующих соединений. Сферические частицы имели размер 2 нм. Они хорошо диспергировались в растворе, образуя стержни диаметром 2 нм и длиной 11 нм. При этом сферические частицы были аморфными, а стержнеобразные имели кубическую объемно-центрированную структуру α -железа.

Различные подложки с нанесенными на них в глубоком вакууме пленками 4-меркаптобензойной кислоты использовали для получения тонких гетерогенных пленок, включающих наночастицы золота, серебра и сульфида кадмия. Гетерогенные пленки синтезировали последовательным погружением подложек в соответствующие растворы.⁴⁹

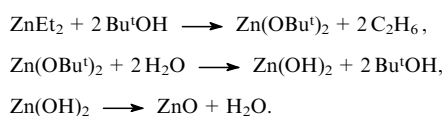
Изучение методом электронной микроскопии высокого разрешения стержнеобразных наночастиц золота, полученных электрохимическим методом и включенных в мицеллы, показало, что они растут вдоль оси [001], при этом грань (100) частиц стабильна, а грань (110) нестабильна.⁵⁰

Возможности структурных изменений в наночастицах платины, нанесенных на кремний, и микрокристаллическая структура индивидуальных наночастиц исследованы в работе⁵¹ методом электронной микроскопии до и после нагревания в вакууме, в атмосфере водорода или кислорода. Во всех случаях масса частиц не менялась, но размеры составляющих их кристаллов увеличивались с ростом температуры. Предположено, что это может быть связано с поверхностным плавлением и самодиффузией частиц платины. Методом атомно-силовой микроскопии исследована адгезия между наночастицами платины и диоксидом кремния. Найдено, что при нагревании изменяется кристалличность частиц и увеличивается адгезия платины к диоксиду кремния. Было также показано, что наночастицы платины стабильны как в окислительных, так и в восстановительных условиях.

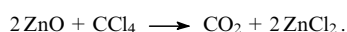
4. Реакции оксидов

Оксиды, как и металлы, находят широкое практическое применение. Реакционная способность оксидов металлов ниже, чем реакционная способность самих металлов, поэтому процесс образования оксидов используют для стабилизации наночастиц металлов. С участием наночастиц оксидов металлов в последнее время осуществлен ряд реакций, представляющих интерес для нанохимии.

Оригинальное использование нанокристаллического оксида цинка описано в работе⁵². Оксид цинка получали с применением модифицированного золь-гель-метода по реакциям



Процесс приготовления ZnO включал три стадии: получение, выделение и активацию. Последний процесс, в свою очередь, состоял из нескольких последовательных стадий тепловой обработки. Сначала порошок медленно нагревали до 90°C и выдерживали при этой температуре 15 мин. Затем температуру постепенно повышали до 250°C, выдерживали образец 15 мин и медленно охлаждали до комнатной температуры. Полученный оксид цинка представлял собой кристаллические наночастицы размерами 3–5 нм с площадью поверхности $\sim 120 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Нанооксид цинка использовали для проведения реакции

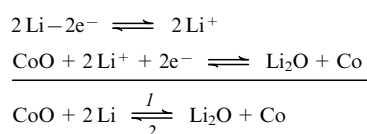


Процесс проводили при 250°C, причем CCl_4 вводили в реакционный сосуд порциями с интервалом в 7 мин. Диоксид углерода и непрореагировавший CCl_4 анализировали методом газовой хроматографии. Показано, что нанокристаллический оксид цинка более активен, чем обычные коммерческие препараты. Установлено также, что на нанокристаллическом оксиде цинка с большой эффективностью происходит адсорбция диоксида серы и деструктивная адсорбция диэтил-4-нитрофенилфосфата — ядовитого фосфорорганического соединения.⁵² В этих процессах нанокристаллический ZnO проявляет большую активность, чем коммерческие образцы.

Нанокристаллические оксиды щелочноземельных металлов были успешно использованы для дезактивации иприта и других боевых отравляющих веществ. Автокаталитическое дегидрогалогенирование 2,2'-дихлордиэтилсульфида на нанокристаллическом оксиде кальция рассмотрено в работе⁵³. Полученные продукты анализировали методом ЯМР. В продуктах разложения 2,2'-дихлордиэтилсульфида найдены дивинилсульфид ($\sim 80\%$) и тиогликоль и/или ион суль-

фония ($\sim 20\%$) с гидроксильной группой, за счет которой он, вероятно, связывается с поверхностью оксида щелочноземельного металла. Кроме взаимодействия CaO с ипритом, изучены также его реакции с фосфорсодержащими соединениями. Кинетика взаимодействия всех изученных соединений с оксидом кальция характеризуется быстрой начальной стадией и медленной последующей стадией, лимитируемой диффузией.

Интересное применение наночастиц оксидов переходных металлов рассмотрено в работе⁵⁴. Частицы оксидов кобальта, никеля, меди, железа размером 1–5 нм были использованы как материал для электродов в литиевых батареях (электрохимическая емкость $700 \text{ мкА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$). В этом случае на электродах из наночастиц CoO протекают реакции образования и разложения Li_2O и сопутствующее им восстановление и окисление наночастиц. Схема обратимых реакций приведена ниже.



Прямая реакция (1) вероятна и термодинамически возможна. Обратная реакция (2) для электрохимии необычна. Оксид Li_2O всегда рассматривали как электрохимически неактивный. Авторам не удалось электрохимически разложить Li_2O (механически смолотые порошки Li_2O и CoO). Таким образом, возможность протекания обратной реакции связана с использованием наночастиц и возрастанием их электрохимической активности с уменьшением размера.

В последнее время большое внимание уделяют получению и физико-химическим свойствам гибридных наноматериалов типа ядро–оболочка и частицам, включающим два и даже три различных металла.

Получены и детально исследованы новые нанокристаллические гибридные материалы ядро–оболочка, такие как $\text{TiO}_2\text{--MoO}_3$.⁵⁵ Частицы $\text{TiO}_2\text{--}(\text{MoO}_3)_x$ получали совместной нуклеацией оксидов металлов на поверхности мицеллы.

В таких материалах энергия фотопоглощения коррелирует с размером частицы. При уменьшении размера частиц $\text{TiO}_2\text{--MoO}_3$ от 8 до 4 нм энергия поглощения уменьшалась от 2.9 до 2.6 эВ. Для сравнения можно указать, что энергии запрещенных зон компактных TiO_2 и $\alpha\text{-MoO}_3$ соответственно равны 3.2 и 2.9 эВ. К сожалению, полученные материалы оказались менее эффективны в фотокаталитическом окислении ацетальдегида, чем обычно используемый оксид титана производства фирмы «Дегасса» (Франция).

Для улучшения транспорта электронов в металлических наночастицах предложено использовать влияние pH на изменение зарядов в стабилизирующих покрытиях, связанных с поверхностью частицы. Показано также, что молекулы жестких (твердых) меркаптофенилацетиленов хорошо связывают частицы золота и серебра.⁵⁶ Найдено, что транспорт электронов в заряженных частицах золота лучше описывается на основе классических, а не квантово-механических представлений.⁵⁷

Для использования наночастиц металлов и их оксидов в оптических и электронных устройствах необходимо найти подходы к решению таких проблем, как установление достоверных электрических контактов между индивидуальными наночастицами; определение характеристик электромагнитных взаимодействий между частицами в симметричных, хорошо организованных агрегатах наночастиц; изучение химических свойств поверхности наночастиц и ее влияния на оптические и электронные свойства этих частиц.⁵⁸

5. Би- и триметаллические частицы

Наночастицы, состоящие из двух или большего числа разных металлов, представляют особый интерес для создания материалов с новыми свойствами, поскольку на наноуровне можно получить интерметаллические соединения и сплавы, которые не образуются в случае компактных образцов.

Радиационным восстановлением растворов солей были получены наночастицы, включающие два⁵⁹ и даже три⁶⁰ металла. Частицы Au–Hg синтезировали в две стадии. Сначала радиационным восстановлением получали частицы золота размером 46 нм. Затем к золю золота добавляли $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ и изопропиловый спирт, что приводило к осаждению на частицах золота ионов ртути. После чего происходило восстановление ионов ртути свободными радикалами, образовавшимися при радиоллизе.

Восстановлением водородом соли Na_2PdCl_4 в присутствии цитрата натрия как стабилизатора получали частицы палладия диаметром 4 нм с узким распределением по размерам. Добавление $\text{K}_2\text{Au}(\text{CN})_2$ к золю частиц палладия в метаноле и последующее γ -облучение приводило к восстановлению ионов золота. При этом отдельные частицы золота не формировались, а все золото осаждалось на частицах палладия, образуя внешний слой. На полученные частицы Pd–Au удалось осадить слой серебра. Было отмечено, что подобные многослойные кластеры представляют интерес для изучения быстрых (фемтосекундных) электронных процессов.^{61, 62}

Применение силикатов, модифицированных органическими соединениями, в качестве матриц и стабилизаторов позволило в одну стадию получать биметаллические наночастицы, их золи и гели.⁶³ Исследование частиц Pd–Pt методами сканирующей электронной микроскопии показало, что они состоят из палладиевых ядер, покрытых оболочкой из платины. Тонкие силикатные пленки с биметаллическими наночастицами были использованы для электрокаталитического окисления аскорбиновой кислоты.

Для получения биметаллических наночастиц золота с палладием применяли сонохимический метод.⁶⁴ Частицы синтезировали в водных растворах $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с добавлением додецилсульфата натрия. Последний одновременно выполнял функции стабилизатора и восстановителя. Синтезированные биметаллические частицы представляли собой ядро из атомов золота, окруженное оболочкой из атомов палладия. Размеры ядра и оболочки при разных соотношениях золота и палладия были измерены с использованием электронной микроскопии высокого разрешения. Применение рентгеновской спектроскопии позволило определить содержание золота и палладия в частицах. Зная плотность, массу и исходные соотношения, можно вычислить размеры ядра и оболочки (табл. 1). При сонохимическом получении биметаллических частиц, меняя концентрации ионов Au^{3+} и Pd^{2+} , можно контролировать размеры ядра и оболочки. Биметаллические частицы Au–Pd проявили высокую каталитическую активность в гидрировании пент-4-еновой кислоты.

В работе⁶⁵ проведено сравнительное изучение нанесенных на аморфный углерод наночастиц золота, никеля и

Таблица 1. Диаметр ядра (золото) и толщина оболочки (палладий) в биметаллических наночастицах Au–Pd.

Соотношение Au : Pd	Эксперимент		Расчет	
	диаметр ядра	толщина оболочки	диаметр ядра	толщина оболочки
1 : 1	6.0	1.0	6.4	0.8
1 : 4	5.0	1.5	4.8	1.6

биметаллических частиц Au–Ni, полученных лазерным испарением соответствующих чистых металлов и сплава. Исследования разными методами показали, что биметаллические частицы имеют средний диаметр 2.5 нм и узкое распределение по размерам, а состав биметаллических частиц соответствует составу испаряемого сплава.

Наночастицы FeTiH получены механосинтезом из смеси железа и гидрида титана.⁶⁶ Наноразмерные композитные частицы железо–вольфрам с концентрацией вольфрама от 2 до 85 ат.% были синтезированы методом совместного восстановления механической смеси гидроксида железа ($\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и вольфрамовой кислоты H_2WO_4 при выдерживании в токе водорода при 740°C в течение 1 ч. Полученные частицы изучены методами рентгенографии и мессбауэровской спектроскопии.⁶⁷

III. Крионанохимия металлов

Наличие стабилизаторов, распределение наночастиц по размерам, разные формы частиц, а также взаимодействия между наночастицами и средой осложняют изучение реакций с участием металлических наночастиц. Кроме того, высокая химическая активность атомов металлов и образующихся из них наночастиц требует разработки специальных подходов к их изучению. Одним из них является изоляция наночастиц при сверхнизких температурах (4–10 К) в матрицах инертных газов. Совместная конденсация большого количества инертного газа, например аргона, и небольшого количества активных частиц (более 1000 частиц инертного газа на одну частицу металла) позволяет эффективно изолировать активные частицы друг от друга, а низкие температуры затрудняют процессы диффузии этих частиц и приводят к их стабилизации в инертной матрице.

Анализировать все работы, посвященные изучению реакций атомов металлов и соответствующих наночастиц при низких и сверхнизких температурах не будем, а остановимся только на результатах последних работ^{68–70}. Исследуемые образцы получали методом совместной конденсации паров металлов и паров лигандов на поверхности, охлажденные до 10 или 77 К. В отдельных опытах использовали разбавление паров аргоном. Количество осажденного металла определяли с помощью кварцевых микровесов. Полученные соконденсаты исследовали методами спектроскопии в УФ-, видимой и ИК-областях. Применяли и спектроскопию ЭПР. Продукты, образующиеся при взаимодействии частиц магния и самария с различными лигандами в матрице аргона при температурах 10–40 К, приведены в табл. 2.^{68, 69}

Таблица 2. Продукты взаимодействия частиц магния и самария с различными лигандами в аргоновой матрице при 10–40 К.

Металл	Лиганд			
		CO_2	C_2H_4	CH_3X (X = Cl, Br)
Mg	$\text{Mg}^+ \text{CO}_2^-$, при отжиге матрицы	Циклический $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (см. рис. 2,а), при отжиге матрицы	Метан, при соконденсации	CH_3MgX , при облучении ($\lambda > 280$ нм в случае Mg и $\lambda > 300$ нм в случае Mg_{2-4} и Mg_x)
Mg_{2-4}	$\text{Mg}^+ \text{CO}_2^-$, при соконденсации			
Mg_x	$\text{Mg}^+ \text{CO}_2^-$, при отжиге матрицы			
Sm	$\text{Sm}^+ \text{CO}_2^-$, CO, SmCO_3 , при отжиге матрицы	Комплексы $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_4)$ и $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$		
Sm_2, Sm_x	$\text{Sm}^+ \text{CO}_2^-$, CO, SmCO_3 , при соконденсации			

Изучение свойств наночастиц металлов, в том числе при низких температурах, связаны с определенными трудностями. По этой причине возрастает значение теоретического моделирования строения, электронных, оптических и других свойств наночастиц металлов и процессов их агрегации.

При теоретическом исследовании наночастиц ценные результаты могут дать неэмпирические квантово-химические расчеты в сочетании с представлениями, развитыми в физике твердого тела, а также расчеты методом молекулярной динамики. В настоящее время для определения свойств атомов и небольших кластеров используют метод Хартри–Фока. В частности, этот метод успешно применен для расчета свойств частиц никеля с числом атомов $n = 4, 6, 8, 13$.⁷¹ Для расчета наночастиц металлов широко используют также метод функционала плотности.¹³ Например, в работе⁷² его применили для изучения структуры и свойств частиц Pt_{13} и Pt_{55} . Авторами этой работы проведено также сравнение полученных результатов с данными других неэмпирических и полумпирических квантово-химических методов, используемых при расчетах свойств наночастиц металлов. В статье⁷³ для изучения продуктов адсорбции оксида углерода на частицах палладия, нанесенных на оксид магния, был применен метод функционала плотности. Расширенный метод Хюккеля применен для изучения биметаллических наночастиц сплавов $Pt-Fe$ с числом атомов от 13 до 309.⁷⁴

Неэмпирические квантово-химические расчеты показали, что система магний–диоксид углерода представляет собой метастабильную ион-радикальную пару $Mg^{+} \cdot CO_2^{-}$. Согласно расчетам, стабильность этой пары обеспечивается матрицей аргона. В ИК-спектре соконденсата аргона и этилена наблюдали полосы оптического поглощения димеров этилена. Расчет показал, что потенциальная поверхность комплекса $Mg \cdot 2C_2H_4$ не имеет глобального минимума, отвечающего симметрии C_{2v} . Глобальный минимум удается получить только при снятии ограничений на симметрию системы. В приближении Меллера–Плессе (МП2) минимуму соответствует циклическая структура, включающая димер этилена и атом магния. Рассчитаны межатомные расстояния в структурах комплексов магния с этиленом и диоксидом углерода. Структуры всех комплексов приведены на рис. 2.

Исследование соконденсата самария с диоксидом углерода показало, что самарий образует с CO_2 комплекс углового строения. Среди продуктов реакции были обнаружены CO и CO_3^{2-} . Образуются также анион-радикал CO_2^{-} и карбонил самария неуставленного состава. Данные по идентификации продуктов реакции и их взаимным превращениям отражены на рис. 3. Температурная зависимость относительной активности наночастиц самария в реакции с CO_2 представлена на рис. 4. Приведенные данные свидетельствуют о более высокой активности наночастиц самария по

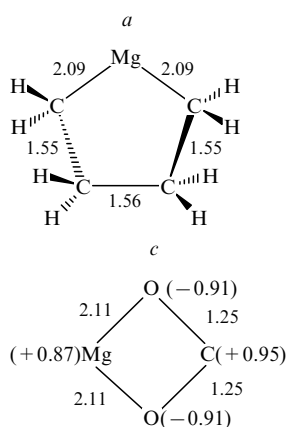


Рис. 2. Длины связей и заряды на атомах (приведены в скобках) в соединениях магния с димером этилена (а), этиленом и диоксидом углерода (б) и диоксидом углерода (с).⁶⁸

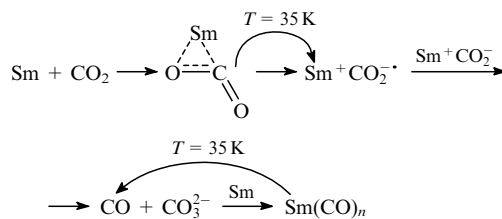


Рис. 3. Схема взаимодействия атома самария с молекулой диоксида углерода в матрице аргона. Прямые стрелки — реакции, происходящие при соконденсации; изогнутые стрелки — реакции, происходящие при нагревании соконденсата.⁶⁸

сравнению с атомарным самарием. Аналогичная зависимость наблюдается для наночастиц магния. По данным метода ИК-спектроскопии в соконденсатах самария с этиленом образуются не циклические соединения, как в случае магния, а π -комплексы самария с этиленом состава SmC_2H_4 и $Sm(C_2H_4)_2$, которые имеют форму «сэндвичей».

Компактные магний и самарий при обычных температурах реагируют с галогеналканами одинаково с образованием металлоорганических соединений. При низких температурах атомы и малые кластеры этих металлов взаимодействуют с галогеналканами (например, с галогенметанами) по-разному. Магний внедряется по связи $C-Br$ или $C-Cl$ с образованием реагента Гриньяра, а самарий, который более активен, чем магний, восстанавливает CH_3Cl и CH_3Br до метана. Таким образом, на уровне наночастиц поведение магния и самария различно.

Интересная особенность в поведении наночастиц магния и самария обнаружилась при их взаимодействии со смесью двух лигандов — CO_2 и C_2H_4 . Оказалось, что в сопоставимых условиях магний и самарий реагируют только с CO_2 и не взаимодействуют с этиленом. Полученные результаты показывают, что для наноразмерных частиц металлов активность и селективность связаны неоднозначным образом.

Комплексообразование и формирование металлоорганических наноструктур изучено на примере пленочных соконденсатов паров металлического серебра и мезогенных цианобифенилов $C_nH_{2n+1}C_6H_4C_6H_4CN$ ($n = 5, 8$) и $C_nH_{2n+1}OC_6H_4C_6H_4CN$ ($n = 8$) в температурном интервале 80–350 К.

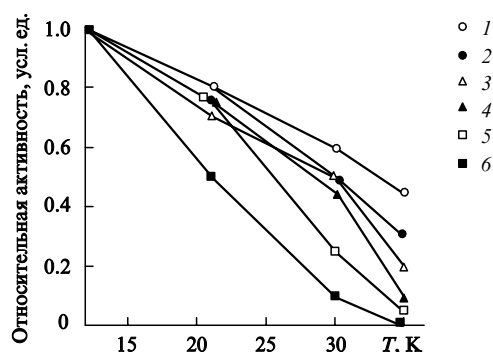


Рис. 4. Температурная зависимость относительной активности (в условных единицах) атомов и нанокластеров самария в реакции с диоксидом углерода.⁹ 1 — Sm , $\lambda = 501$ нм; 2 — Sm , $\lambda = 557$ нм; 3 — Sm , $\lambda = 520$ нм; 4 — Sm_x , $\lambda = 641$ нм; 5 — Sm_x , $\lambda = 600$ нм; 6 — Sm_2 , $\lambda = 541$ нм (λ — длина волны в электронном спектре).

При низкотемпературной конденсации частиц серебра с $C_5H_{11}C_6H_4C_6H_4CN$ и $C_8H_{17}C_6H_4C_6H_4CN$ образуются π -комплексы, стабильные при низких температурах.⁶⁸ Образование π -комплексов подтверждено методами ИК- и УФ-спектроскопии. Показано, что они имеют сэндвичевую структуру и состав 1:2; образуются также комплексы состава 1:1. Структура π -комплексов, определенная по данным ИК-спектроскопии, была подтверждена модельными квантово-химическими расчетами.⁷⁵ Вычислены также частоты колебаний CN-группы, которые сопоставлены с экспериментально наблюдаемыми. Детально спектральные свойства продуктов реакций мезогенных цианобифенилов с частицами серебра рассмотрены в работе⁷⁶.

Термическая деградация комплексов в процессе нагревания до комнатной температуры приводит к формированию наноразмерных (15–30 нм) кластеров серебра и их дальнейшей агрегации с образованием анизотропных частиц (длиной более 200 нм), стабилизированных в матрице образовавшегося жидкого кристалла.⁷⁶ Изучены спектры ЭПР соконденсата частиц серебра с 4-пентил-4'-цианобифенилом при 90 К и обнаружены два спектральных дублета. Значения g -фактора и константы сверхтонкого взаимодействия (a) для Ag^{107} и Ag^{109} равны соответственно: $g(Ag^{107}) = 2.001$, $a(Ag^{107}) = 48.5$ мТл и $g(Ag^{109}) = 2.003$, $a(Ag^{109}) = 72.75$ мТл. Оценена заселенность (ρ_m) валентных s -орбиталей металла в комплексе ($\rho_m = 0.77$). Полученное значение свидетельствует о том, что электронная плотность смещена от атома серебра к π -орбиталям лиганда. В спектре ЭПР обнаружен также широкий анизотропный синглет, который предположительно отнесен к наночастицам нульвалентного серебра.

Методами оптической спектроскопии в УФ- и видимой областях совместно с методом динамического рассеяния света изучены свойства наночастиц серебра, стабилизированных полимерами.⁷⁷ Совместная конденсация паров серебра и 2-диметиламиноэтилметакрилата в вакууме происходила на стенках стеклянного сосуда, охлаждаемого жидким азотом. По данным метода электронной микроскопии при нагревании соконденсата до комнатной температуры происходило формирование наночастиц серебра размером 5–12 нм, стабилизированных полимером. Исследование методом динамического рассеяния света показало, что распределение этих частиц по размерам бимодально. Такое распределение, вероятно, связано с одновременным существованием в системе отдельных частиц серебра и их агрегатов. Изучена зависимость радиуса сольватированных частиц от природы растворителя. В таких растворителях, как вода, ацетон и толуол наименьший размер частиц серебра наблюдали в ацетоне.⁷⁸

При совместной конденсации паров свинца и паров полимеризующегося при низких температурах мономера — n -ксилилена — получены пленки, содержащие наночастицы свинца. Конденсацию проводили при 80 К. В течение соконденсации и при последующем нагревании пленок исследовали изменение их проводимости.⁷⁹ Полученные металло-полимерные пленки обладают хорошей сенсорной активностью на аммиак в воздухе и на аммиак в присутствии паров воды.

Комплексы нульвалентного самария с 1,3,5-три(*трет*-бутил)бензолом получены соконденсацией паров металла и лиганда при 80 К. Изучена кинетика термического разложения синтезированных комплексов.^{80, 81} При низких температурах исследованы также превращения, наблюдаемые в комплексах самария с мезогенными цианобифенилами.⁸² Показано, что в температурном интервале 170–210 К комплекс состава $Sm : C_5H_{11}C_6H_4C_6H_4CN = 1 : 2$ превращается в комплекс состава $Sm : C_5H_{11}C_6H_4C_6H_4CN = 1 : 1$; эффективная энергия активации этой реакции равна 8 кДж·моль⁻¹. Взаимодействие частиц магния с хлор-, бром- и иодбутанами при низких температурах рассмотрено в работе⁸³. Показано, что

выход октана (продукт реакции Вюрца) зависит от количества магния и энергии связи углерод—галоген. Механизм реакции частиц магния с галогеналканами и данные более ранних исследований по крионанохимии частиц металлов рассмотрены в работах^{2, 3}.

IV. Ансамбли с участием наночастиц

При синтезе наночастиц металлов методом конденсации процесс начинается с формирования наночастиц из отдельных атомов металла; его можно рассматривать как «само-сборку» или «самоорганизацию»[‡] атомов с образованием атомных ансамблей.

В применении к наночастицам металлов принято рассматривать как ансамбли самих частиц, так и ансамбли стабилизирующих защитных слоев. Особое внимание уделяют влиянию на процессы самоорганизации химической природы стабилизирующих соединений. Анализ работ по самоорганизации, проведенных до 2000 г., содержится в обзоре¹³. Получение частиц металлов, покрытых тиолами, и их самоорганизация в одно-, двух- и трехмерные суперрешетки рассмотрены в обзоре⁸⁵.

Процессы организации и самоорганизации наночастиц наиболее широко исследуют на примере частиц серебра и золота. Монодисперсные нанокристаллы серебра были стабилизированы хемосорбцией додекантиола на рецепторных участках поверхности кристалла.⁸⁶ Кинетика агрегации и структура образующихся ансамблей стабилизированных наночастиц зависит от числа позиций рецепторов на поверхности нанокристалла.

Образование чередующихся положительно заряженных частиц золота и отрицательно заряженных частиц серебра, и процессы их самоорганизации в присутствии 4-меркаптоанилина и 4-меркаптобензойной кислоты на поверхности стекла описаны в работе⁸⁷. Изучено также формирование одномерных слоев из частиц золота на кремниевых подложках.⁸⁸ Этот процесс осуществлен с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) при обработке поверхности и химическом осаждении частиц золота.

Самоорганизация частиц золота размером 4.6 нм приводит к агрегатам частиц диаметром ~30 нм.⁸⁹ Исходные частицы золота получали из $HAuCl_4$ восстановлением $NaBH_4$ в присутствии $HSCH_2COONa$. Удаление из раствора избытка ионов металла с помощью диализа приводило к образованию более крупных агрегатов. До проведения диализа в электронном спектре частиц не обнаруживали характерного для золота плазмонного пика.

Методология получения материалов, основанная на использовании «кирпичей и связующих», была предложена в работе⁹⁰. Сцепление между полимером и частицами золота, связанными с тимином как с протектором, достигалось за счет образования водородных связей. Процесс самоассоциации частиц в агрегаты, размеры агрегатов и их морфология контролировались температурой. Из исходных наночастиц золота размером 2 нм при температуре 23°C получались сферические агрегаты диаметром 97 ± 17 нм, а при температуре –20°C — сферические агрегаты диаметрами 0.5–1 мкм, в свою очередь состоящие из более мелких агрегатов как отдельных субъединиц. При температуре 10°C образуется цепочка длиной ~50 нм, состоящая из сферических наночастиц. Подобные процессы самоассоциации исследовали методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Было предположено, что образование агрегатов при 10°C является промежуточной стадией в процессе образования более крупных ансамблей при –20°C, так что эти агрегаты могут быть

‡ Общее описание подобной самоорганизации см. в книге⁸⁴.

использованы в качестве предшественников наноассоциатов других форм и размеров.

Самоассоциацию стержневидных частиц золота диаметром 12 и длиной 50–60 нм изучали методом электронной микроскопии высокого разрешения.⁹¹ Подбирая концентрацию этих частиц, дисперсию их распределения, условия испарения растворителя, ионную силу и концентрацию ПАВ, путем электролиза можно получать одно-, двух- и трехмерные структуры. В качестве растворимого в воде электролита использовали смесь гексадецилтриметиламмонийбромид и тетраоктиламмонийбромид. Тетраоктиламмонийбромид обуславливал образование частиц цилиндрической формы, а соотношение двух ПАВ — отношение диаметра к длине получаемых наностержней золота. Электролиз проводили в течение 4.5 мин. Наностержни золота формировались на частично погруженной в раствор медной сетке (на контактах раствора и сетки). По мнению авторов статьи⁹¹, в процессе дальнейшей самоассоциации стержней наиболее важны два фактора: конвективный перенос частиц из раствора к тонкой пленке, вызываемый испарением воды, и взаимодействие между частицами в пленке, приводящее к образованию различных структур. Одна из возможных причин, обуславливающая параллельное расположение частиц стержнеобразной формы, связана с капиллярными силами, действующими между параллельно расположенными стержнями, хотя для объяснения наблюдаемой анизотропии ансамбля стержней необходим более детальный теоретический анализ.

В процессе самоассоциации наночастиц возникает не только трансляционное, но и ориентационное упорядочение. Ориентационный порядок характерен для частиц с хорошо определенной формой.⁹² Методом электронной микроскопии высокого разрешения исследованы структурные изменения наностержней золота после воздействия фемтосекундных и наносекундных лазерных импульсов.⁹³ Энергия импульсов была ниже необходимой для плавления стержней, но достаточной для начала процессов деформации, приводящих к изменению их формы: наблюдали превращение наностержней в наносферы. Данные статистического анализа распределения по размерам и форме наностержней до и после воздействия лазера приведены в работе⁹⁴.

В связи с проблемой создания электронных наноприборов внимание исследователей привлекла задача синтеза наночастиц, защищенных монослоями протекторов. Разработаны методы получения подобных слоев на частицах золота с использованием растворов гексантиолов и гексантиолов в органических⁹⁵ и водных средах.⁹⁶

В работе⁹⁷ описаны стабильные пленки золота, состоящие из частиц размером ~4 нм. Они были приготовлены взаимодействием низкомолекулярных ($M \leq 4000$) полимеров (таких как полиэтиленмин или поли-L-лизин) с частицами золота, покрытыми карбоновыми кислотами. Обнаружено, что морфология пленок зависит от природы кислоты, покрывающей частицы. Использование меркаптододекановой и меркаптоантарной карбоновых кислот приводит к образованию более упорядоченных пленок.

Тонкие пористые пленки золота на стеклянных подложках получены при использовании коллоидных кристаллов золота в качестве темплат. Пленки изучены методом сканирующей туннельной микроскопии.^{98, 99}

Микроструктура, смачиваемость и термическая стабильность самоорганизующихся монослоев частично фторированных алкантиолов типа $F(CF_2)_{10}(CH_2)_nSH$ ($n = 2, 6, 11, 17, 33$) на частицах золота изучены в работе¹⁰⁰. Введение фторуглеводородных цепей в качестве концевых групп в алкантиолы увеличивает стабильность самоорганизующихся монослоев (монослой нефторированных алкантиолов на золоте теряет свою упорядоченность при температуре ~100°C). Фторированные соединения с числом метиленовых

звеньев в цепи $n = 11, 17, 33$ образуют хорошо упорядоченные монослои. При меньшем числе метиленовых звеньев, степень порядка уменьшается. Смачиваемость монослоев также зависит от числа метиленовых звеньев. Термическая стабильность самоорганизованных монослоев возрастает с увеличением n , и для $n = 33$ полученные монослойные пленки остаются стабильными на воздухе при 150°C в течение 1 ч.

В работе¹⁰¹ исследовали влияние природы субстрата на морфологию двух- и трехмерных сверхрешеток, образованных покрытыми додекантиолом нанокристаллами сульфида серебра размером 5.8 нм. В качестве субстратов использовали ориентированный пиролитический графит и дисульфид молибдена. Процесс самоассоциации контролировали методами сканирующей электронной микроскопии и АСМ. Установлено, что самоорганизация в суперрешетки зависит от природы субстрата и определяется наряду с капиллярными силами также и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями частица – частица и частица – субстрат.

Самоорганизованные монослои 4'-гидрокси-4-меркапто-бифенила, 4-(4-меркаптофенил)пиридина и их смесей с 4'-метил-4-меркаптобифенилом получены на поверхности (111) золота и использованы как темплат для выращивания кристаллов глицина.¹⁰² Морфология полученных кристаллов глицина зависит от свойств используемых поверхностей и определяется водородными связями между молекулами глицина в возникающем слое и функциональными группами на поверхности самоорганизующихся монослоев. При этом считают, что взаимодействие за счет водородных связей между группами CO_2^- и NH_3^+ глицина и гидроксильной группой на поверхности монослоя, состоящего из молекул $HOOC_6H_4C_6H_4SH$, сильнее, чем взаимодействие между группой NH_3^+ глицина и атомом азота пиридина на поверхности монослоя из молекул $NC_5H_4C_6H_4SH$.

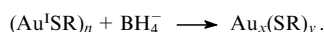
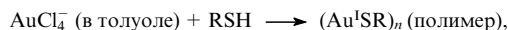
Для изучения самоассоциации монослоев различных веществ на наночастицах и пленках металлов, как правило, используют рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, эллипсометрию, сканирующую электронную микроскопию и дифракционные методы. Авторы работы¹⁰³ успешно применили электронную спектроскопию для исследования самоассоциации монослоев металлопорфиринов и металлофталокцианинов на ультратонких пленках золота. Пленки золота на слюде толщиной 1.3–10 нм получали с использованием высоковакуумного испарителя при низких температурах. Скорость осаждения изменяли в пределах $0.2–0.4 \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$. Пленки отжигали при 250°C в течение 2.5–4 ч. Полученные пленки изучали с применением сканирующего силового микроскопа, электронной спектроскопии и рентгенографии. Найдено, что на поверхности слюды образуются отдельные структурированные островки, размер и оптические свойства которых контролируются условиями испарения и последующего отжига. На электронных спектрах таких пленок наблюдается пик поверхностного плазмона золота, длина волны которого сдвигается от 606 до 530 нм при уменьшении толщины пленки от 10 до 1.3 нм. Данные по кинетике оптического поглощения использованы для количественной оценки характера связывания, химических и структурных свойств монослоев. Показано, что поглощение в области полосы поверхностного плазмона золота, вызываемое ассоциацией молекул металлоорганических соединений на золотых пленках, может быть использовано для дозиметрии молекул, не содержащих хромофорных групп.

В качестве темплат для самоорганизации используют не только натриевые соли АОТ, но и его производные с другими металлами. Для правильной интерпретации влияния темплат на процессы самоассоциации частиц металлов необходимо знать фазовые диаграммы таких систем.¹⁰⁴ На примере использования в качестве темплат системы $Cu(AOT)_2 - iso-C_8H_{18} - H_2O$ показано, что нанокристаллическая форма

частиц может сильно меняться под влиянием небольших концентраций различных солей.¹⁰⁵

Большой интерес представляет разработка методов, обеспечивающих синтез наночастиц металлов контролируемого размера. В этом направлении, по-видимому, наибольшее число работ посвящено использованию тиолатов и получению наночастиц золота. Использование монослоев алкантиолов обеспечивает синтез частиц золота, стабильных как в растворе так и в «сухом» виде. Введение в алкантиолы новых функциональных групп⁵⁷ расширяет возможности такого синтеза.

Образование наночастиц золота и возникновение защитного слоя при применении алкантиолов происходит в две стадии¹⁰⁶



В этих реакциях сочетаются процессы нуклеации и пассивации. Увеличение мольного отношения $\text{RSH} : \text{Au}$ и более быстрое присоединение восстановителя приводит в среднем к формированию частиц с металлическими ядрами меньших размеров. Кратковременная остановка реакции приводит к образованию более толстых покрытий при очень малых (< 2 нм) размерах ядра.

В работе¹⁰⁶ исследована динамика роста ядра золота в присутствии монослойных защитных покрытий. Применение просвечивающей электронной микроскопии позволило изучить процесс медленного изменения размера ядра частицы золота, следующего за активной начальной стадией реакции. Например, найдено, что при использовании в качестве стабилизирующего покрытия гексантиола размер ядра частицы из атомов золота увеличивается до 3 нм в течение первых 60 ч реакции, после чего стабилизируется. Понимание механизмов роста и отжига наночастиц позволит усовершенствовать методы получения более мелких и более монодисперсных частиц.

V. Фотохимия и нанопотоника

В последнее время появились работы по кинетике и динамике реакций с участием наночастиц металлов. Фотохимическая реакция с участием покрытых *n*-додекантиолом наночастиц серебра, диспергированных в циклогексане, изучена в пикосекундном временном интервале.¹⁰⁷ Схема механизма фотореакции приведена на рис. 5.

По данным метода электронной микроскопии наночастицы $\text{Ag}_x\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ имели средний размер ~6.2 нм и по форме напоминали многогранники. Под влиянием кратковременного облучения наночастицы сначала распадаются на более мелкие части (< 2 нм). Увеличение продолжительности облучения до 9 мин, напротив, ведет к укрупнению частиц до 20 нм. Фотохимические превращения детектировали по изменению во времени интенсивности и ширины линии поглощения плазмона серебра (на рис. 5 обозначены жирными линиями). Установлено, что это поглощение нелинейно зависит от интенсивности света. В наносекундном диапазоне изучена кинетика фотолиза частиц и получены соответствующие кинетические константы. Изменения диэлектрических свойств окружающей среды происходят за 0.5 нс. Под влиянием оптического возбуждения часть молекул алкантиола отщепляется за время (3.6 нс), определяемое энергией, выделенной в виде тепла (E^{th}). Доля частиц с отщепленными тиольными группами зависит от энергии возбуждающего импульса. В пределах 40 нс (время рекомбинации) покрытые тиолом частицы также подвергаются фрагментации. Последующее воздействие света частично предотвращает процесс дезинтеграции наночастиц.

В отличие от наночастиц на основе серебра, которые под действием света претерпевают фотохимические превращения, для наночастиц на основе золота в аналогичных условиях более характерны изменения формы. Для этих наночастиц фрагментация сильно ослабляется в более полярных растворителях или с изменением длины молекулярной цепи алкантиола.¹⁰⁸

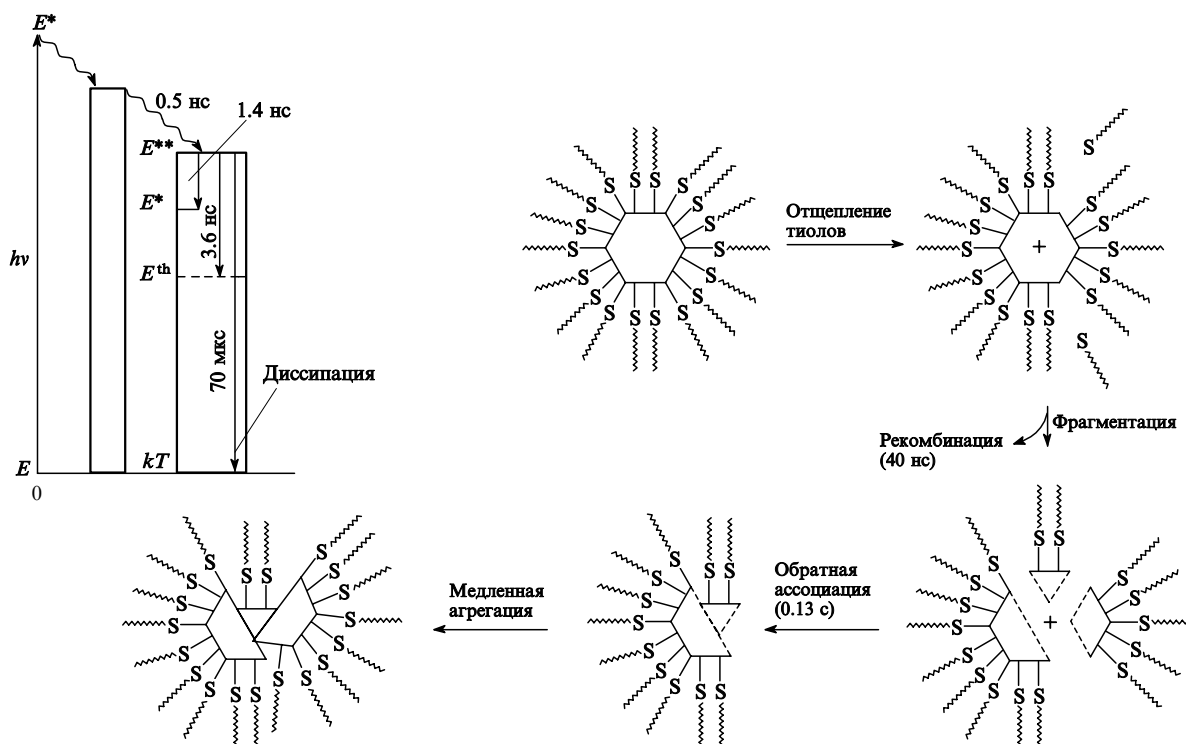


Рис. 5. Схематическое изображение фотореакции с участием наночастиц $\text{Ag}_x\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$, диспергированных в циклогексане.¹⁰⁷

В работе¹⁰⁹ наночастицы серебра были использованы в фотохимических превращениях феназина и акридина. Найдено, что обе молекулы, адсорбированные на поверхности частиц серебра, при действии света распадаются с разрывом связи N—C в однофотонном процессе. Скорость реакции и степень фотораспада зависят от длины волны облучения. При облучении коротковолновым светом лазера феназин разлагается с образованием графита. Скорость разложения феназина выше, чем акридина, что, по-видимому, связано с разной ориентацией молекул данных веществ на поверхности частиц серебра. По мнению авторов работы¹⁰⁹, причина распада этих молекул на поверхности наночастиц серебра неясна. В спектрах акридина на поверхности наночастиц обнаружены две новые полосы при 543 и 619 см⁻¹, близкие к полосам, наблюдаемым при адсорбции хиназолина на поверхности серебра.¹¹⁰ Отмечено, что скорость и глубина описанных фотореакций не связаны между собой. Предполагается, что распадающиеся молекулы феназина и акридина должны либо адсорбироваться на поверхности в определенных местах, либо иметь определенные геометрические конфигурации, так что только небольшая часть молекул может вовлекаться в реакцию.

Изучены оптические свойства наночастиц золота радиусом 2,5, 9 и 15 нм, полученных γ -радиолизом соли KAuCl₄ в воде и стабилизированных в поливиниловом спирте.¹¹¹ Растворы, содержащие частицы размером 2,5 нм не ослабляют проходящий свет, а растворы с частицами больших размеров сильно ослабляют интенсивность лазерного импульса с длиной волны 530 нм. Предполагается, что наблюдаемые эффекты связаны с появлением большого числа светорассеивающих центров, образующихся в результате испарения наночастиц золота под влиянием лазерного импульса. Светорассеивающие центры образуются в течение нескольких наносекунд и в основном релаксируют в исходное состояние; при повторном импульсе они частично деградируют в небольшие частицы.

С помощью лазерных измерений с разрешением во времени изучено электрон-фононное взаимодействие в частицах металлов, включая частицы Au размером от 2 до 120 нм, и в биметаллических частицах, содержащих Au, Ag, Pb. Наиболее детально изучены частицы, в которых Au — ядро, а Ag — оболочка, и Au — ядро, а Pb — оболочка. Все частицы были получены радиолизом.⁶¹ Показано, что для Au, в отличие, например, от Ag, временная шкала электрон-фононного взаимодействия не зависит от размера частицы.¹¹²

Отметим, наконец, работы, в которых изучали возможность получения наноразмерных квантовых точек, квантовых ям и квантовых проволок в неорганических полупроводниках,¹¹³ а также работы по нанопотонике, которая изучает оптические свойства объектов с размерами, много меньшими длины волны излучения. Усилия исследователей сосредоточены главным образом на исследовании линейных оптических эффектов, в то время как область нелинейных оптических наномасштабных явлений только начинают изучать.¹¹⁴ Проблемы и перспективы нанопотоники проанализированы в работе¹¹⁵.

VI. Полупроводники и сенсоры

Полупроводниковые наночастицы широко используются в гетерогенном катализе, они также представляют потенциальный интерес для лазерной техники, при изготовлении плоских дисплеев, светоиспускающих диодов и сенсоров. Авторы работы¹¹⁶ первыми применили обращенные мицеллы на основе АОТ для получения наночастиц ZnSe. Частицы ZnSe размером 5,7 нм изучали методами рентгенографии, электронной спектроскопии, рассеяния света, электронной микроскопии, люминесценции.

Метод стабилизации наночастиц полупроводника (на примере CdS, соосаждение CdS—ZnS) и металла (на примере золота) предложен японскими исследователями.¹¹⁷ Они получали обращенные мицеллы и осуществляли стабилизацию наночастиц путем полимеризации *in situ* (*n*-винилбензил)диметил(цетил)аммонийхлорида, инициируемой светом или добавлением азобисизобутиронитрила. Полученный полимер, растворимый в полярных растворителях, образовывал прозрачные пленки с включенными наночастицами селенида кадмия размером от 4,7 до 6,3 нм. Предложенный метод авторы оценили как универсальный.

Согласно данным работы¹¹⁸ внутренние ядра везикул на основе α -фосфатидилхолина можно использовать как «нанореакторы» для выращивания монодисперсных (отклонение ~8%) нанокристаллов CaS, ZnS, HgS определенных размеров.

Простой и недорогой метод синтеза граммовых количеств стабильных и растворимых в воде нанокристаллических порошков сульфида цинка (частицы размером ~6 нм) предложен в работе¹¹⁹. Частицы ZnS, покрытые слоем цистеина, получали введением сульфида в предварительно приготовленный раствор соли цинка и цистеина. После осаждения, перерастворения и сушки получали кристаллические порошки ZnS, стабильные в течение 30 мес. при 4°С. Стабильность проверяли, проводя фотокаталитическое разложение *n*-нитрофенола на свежеприготовленных и выдержанных порошках. При длительном хранении оптические свойства порошков не менялись. Высококонцентрированные водные растворы (до ~100 ммоль·л⁻¹) полупроводниковых частиц используют в качестве флуоресцентных биологических меток.

В работе¹²⁰ были получены многослойные пленки, содержащие наночастицы CdSe. Частицы CdSe размером 1,7–2,0 нм синтезировали из диметилформамидных растворов солей кадмия и селена. Пленки, содержащие частицы CdSe, получали методом последовательного образования слоев на пластинках кварца или CaF₂. На поверхность пластины сначала наносили слои производных бензойной кислоты и поливинилпиридина. Обработанную таким образом пластину помещали в формамидный раствор CdSe для образования слоя, содержащего частицы селенида кадмия. Многослойные (до пяти слоев) пленки получали поочередным добавлением в раствор поливинилпиридина и селенида кадмия. Подобные пленки представляют интерес для создания новых типов светодиодов и нелинейных оптических устройств, а также как токопроводящие пленки.

В работах^{121–124} описано получение полупроводниковых нанопроволок определенного диаметра с использованием коллоидных наночастиц металлов-катализаторов. В качестве примера приведем результаты контролируемого синтеза нанопроволок GaP диаметром 10, 20 и 30 нм и длиной более 10 мкм.¹²⁴ Проволоки получали лазерным распылением твердой мишени из GaP и золота (катализатор). С этой целью раствор с частицами золота наносили на мишень, которую помещали в находящуюся в обдуваемом конце печи кварцевую трубку, содержащую твердую мишень из GaP. Печь нагревали до 700°С, и распыляли мишень в течение 10 мин с помощью эксимерного лазера. При этом происходила одновременная генерация нанокластеров золота и полупроводника GaP, последние давали полупроводниковую нанопроволоку.

Контрольные опыты показали, что в отсутствие частиц золота полупроводниковые проволоки не образуются. Соответствие между размером наночастиц золота и диаметром полупроводниковых GaP-проволок позволило авторам сделать вывод о возможности контролировать диаметр получаемых проволок. Аналогичный метод контроля диаметра кремниевых нанопроволок предложен в работе¹²³.

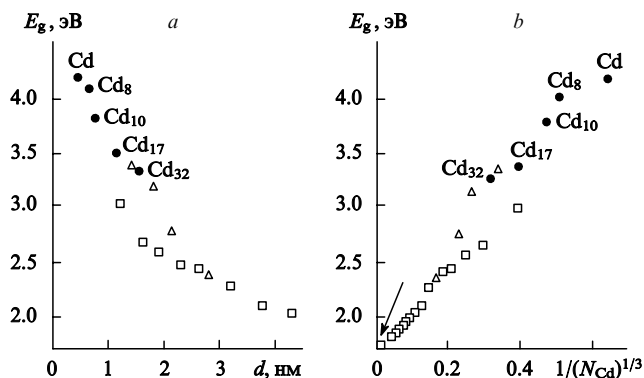


Рис. 6. Зависимость ширины запрещенной зоны для наночастиц CdSe от их диаметра (a) и обратного радиуса (b).¹²⁵ N — число атомов кадмия в частице.

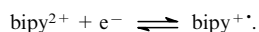
Темные точки — экспериментальные данные, светлые точки — литературные данные для более крупных частиц (результаты разных авторов). Стрелкой указана компактная частица.

На примере частиц CdSe размером от 0.7 до 2 нм исследовано влияние размера наночастиц полупроводника на ширину запрещенной зоны материала.^{125, 126} Все частицы были получены с использованием методов металлоорганической химии, так что на их поверхности находились атомы фосфора, фенильные и пропильные группы. Например, одна из исследованных частиц имела состав $\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPR}_3)_4$. Атомную структуру частиц определяли методом рентгенографии. Зависимость ширины запрещенной зоны полученных наночастиц, а также более крупных наночастиц селенида кадмия от их размера приведена на рис. 6. Видно, что с увеличением размера частицы ширина запрещенной зоны (E_g) для частицы приближается к величине E_g для объемных образцов CdS.

Динамические свойства носителей зарядов на границе раздела жидкость–полупроводник важны для фотокатализа, конверсии солнечной энергии, фотоэлектрохимии. Свойства носителей заряда — электронов и дырок — в ряде полупроводниковых наносистем были изучены с помощью лазерной техники.¹²⁷

Суспензии наночастиц сульфида кадмия использовались для инициирования полимеризации акрилонитрила. Полученный полиакрилонитрил (ПАН) и продукты его частичного гидролиза применяли как шаблон, регулирующий форму наночастиц CdS и композитных нанопроволок CdS/ПАН с диаметром менее 6 нм и длиной от 200 нм до 1 мкм.¹²⁸

В работе¹²⁹ описан наноразмерный электронный выключатель, построенный из нанокластеров золота и соединений, содержащих редокс-группу.¹²⁹ В качестве редокс-группы использовали бипиридиновую группировку в составе N,N -ди(10-меркаптодецил)-4,4'-бипиридинийдидибромида, синтез которого описан в работе¹³⁰. Когда наночастицы золота связаны с пленкой из молекул бипиридинийдидибромида, восстановление бипиридиновой группы на золотом электроде происходит легко и обратимо.



На рис. 7 приведена схема электронного выключателя размером менее 10 нм, управление которым осуществляют путем подачи напряжения на иглу сканирующего туннельного микроскопа.[§] Когда молекула содержит бипиридин в

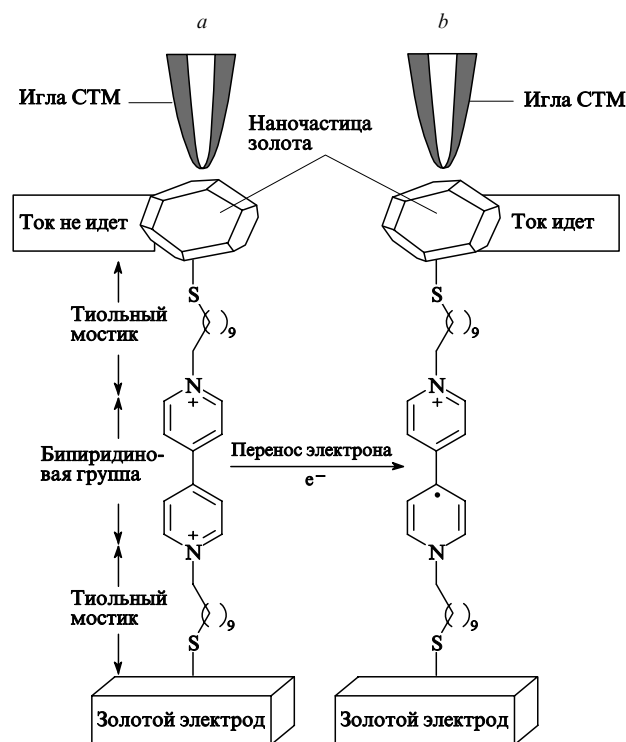


Рис. 7. Схема, иллюстрирующая работу электронного выключателя.¹³¹

a — бипиридиновая группа находится в окисленном состоянии и ток не идет, b — в результате присоединения электрона восстанавливается бипиридиновая группа и возникает ток.

восстановленном состоянии $\text{bipy}^{+ \cdot}$, по цепи нанокластер–молекула–электрод течет заметный туннельный ток. Если к золотому электроду приложить некоторое пороговое напряжение, то туннельный ток сильно уменьшится. Пороговое напряжение соответствует окислению $\text{bipy}^{+ \cdot}$ в bipy^{2+} . Такие устройства пока работают медленно и требуют усилителя. Однако они могут применяться там, где усиления не так важны, например в качестве химических сенсоров для обнаружения одиночных молекул или одиночных химических реакций. Кроме того, на основе подобных систем могут быть созданы запоминающие устройства для компьютеров.¹³¹

Новые возможности для конструирования сенсоров и оптоэлектронных устройств, в том числе и с использованием наночастиц, открывает работа¹³². В ней показано, что лишённые пор кристаллы металлоорганических соединений платины могут обратимо присоединять и выделять сернистый газ без разрушения кристалла. Образно говоря, кристаллы «дышат». Схема соответствующих превращений приведена на рис. 8.

При взаимодействии с SO_2 кристалл в течение минуты приобретает оранжевую окраску. Изменение цвета сопровождается превращением плоскоквадратных комплексов платины в квадратно-пирамидальные комплексы, содержащие SO_2 в качестве пятого лиганда. При этом объем кристалла увеличивается на 25% с сохранением упорядоченной структуры решетки. Если теперь кристалл подвергнуть действию воздуха, то он «выдыхает» SO_2 и релаксирует в исходное, бесцветное и свободное от SO_2 состояние. Процесс может быть повторен многократно без нарушения кристалличности. По мнению авторов, подобные кристаллы можно использовать в качестве оптических переключателей и сенсоров, чувствительных к сернистому газу. Возможно, что дру-

§ Схема заимствована из работы¹³¹, в которой комментируются результаты работы¹³⁰. Авторы работы¹³⁰ считают, что их система соответствует примерно 60 органическим молекулам и для ее работы необходимо не менее 30 электронов.

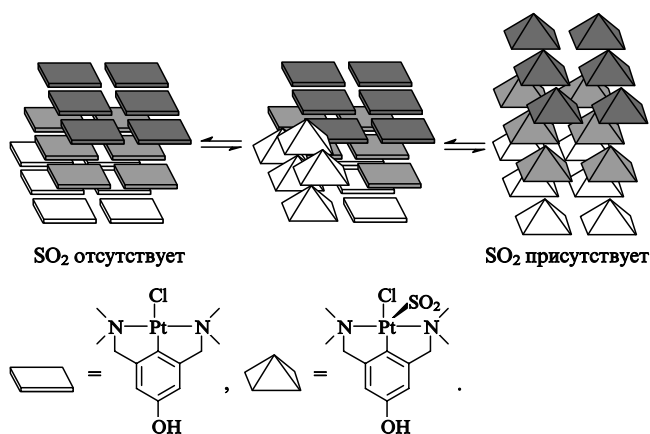


Рис. 8. Кристаллы, обратимо поглощающие SO_2 .¹³³

гие аналогичные соединения будут обратимо взаимодействовать с хлором, CO_2 и иными газами. Есть также основания полагать, что вещества, связывающие газы в растворе, могут связывать их и в твердом состоянии.

Нанокристаллические пленки полупроводниковых оксидов также могут быть использованы в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Влияние паров этилового спирта и диоксида азота на свойства нанокристаллов SnO_2 , нанесенных на монокристаллический кремний, и нанокристаллов оксида олова, легированного добавками никеля, палладия и меди, изучено в работе¹³⁴. Легированные нанокристаллы SnO_2 получали пиролизом аэрозолей. Их средний размер, согласно рентгенографическим данным, составлял 6–8 нм. Показано, что адсорбция газа влияет на вольт-амперные характеристики гетероструктур, что проявляется в изменении высоты потенциального барьера на гетерогранице и в изменении туннельных процессов на границе раздела.

Новое поколение химических сенсоров можно синтезировать, используя неоднородные наносистемы и необычные электронные и физико-химические свойства наночастиц металлов, входящих в такие системы. В подобных системах компактные кристаллические ядра наночастиц окружены внешней аморфной оболочкой, а электроперенос под влиянием адсорбированных молекул газа осуществляется по связанным в ансамбли взаимодействующим наночастицам. Сенсорные свойства неоднородных нанокомпозитных пленок изучены в работе¹³⁵. Исследованы сенсорные свойства систем оксид–оксид (SnO_2 – TiO_2), металл–оксид (Cu – SiO_2), металл–полимер (Cu –поли(*n*-ксилилен)). Сенсорную активность образцов на водород, влажный воздух и аммиак определяли по изменению проводимости. Все образцы были синтезированы в неравновесных условиях, что, по мнению авторов, необходимо для получения эффективных сенсорных материалов.

VII. Катализ на наночастицах

Работы по использованию наночастиц металлов для создания новых катализаторов, опубликованные до 2000 г., детально рассмотрены в обзоре¹⁴, поэтому в данном разделе будут рассмотрены только работы, опубликованные в 2000 г.

Горение метана на воздухе стабильно при температурах выше 1300°C . Однако при этих температурах выделяются вредные оксиды азота, возникает смог. В этой связи актуален поиск новых катализаторов окисления метана. В работе¹³⁶ описан синтез нового катализатора, обеспечивающего горение метана при 400°C . Для его получения использовали обратимые микроэмульсии на основе изооктана, воды, и

таких ПАВ, как аддукты полиэтиленоксида со спиртами. Соли $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ и $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ растворяли в изооктане и смешивали с микроэмульсией при комнатной температуре. Полученный в результате такой обработки твердый кристаллический наноразмерный гексаалюминат бария показал высокую каталитическую активность в реакции горения CH_4 . Достоинством гексаалюмината бария является сохранение размеров частиц и их поверхности при высоких температурах. Кроме того, его можно модифицировать церием, кобальтом, марганцем и лантаном. При модификации оксидом церия получен композит, обеспечивающий горение метана при температурах ниже 400°C . История поиска новых катализаторов окисления метана и их характеристики рассмотрены в работе¹³⁷.

В водных буферных микроэмульсиях АОТ–*n*-гептан осуществлен ряд реакций, катализируемых наночастицами палладия. Реакция *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамина с $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$, катализируемая наночастицами палладия, рассмотрена в работе¹³⁸. В сходных микроэмульсиях при pH 5.6 изучено и каталитическое окисление *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамина соединением $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ (см.¹³⁹). Лимитирующая стадия реакции связана с адсорбцией *n*-фенилендиамина на частицах палладия радиусом 2.5 нм, находящихся внутри микроэмульсии. Этот вывод основан на изменении энергии активации реакции от 97 при 15°C до $39 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 40°C и на данных электрохимических измерений. Особенности реакции рассмотрены на основе микрореакторной модели.

Получение наночастиц платины, палладия, родия и иридия и их использование в каталитических реакциях гидрирования циклооктена, 1-додецена, *o*-хлорнитробензола проанализировано в работе¹⁴⁰. Для получения наночастиц соли металлов восстанавливали спиртами. Наночастицы металлов стабилизировали амфифильным сополимером 1-винилпирролидона с акриловой кислотой (ПВП–АК). Диаметр частиц изменялся от 0.74 (Ir), 1.93 (Rh) до 2.2 (Pd), 1.2–2.2 нм (Pt). Их размер определяли методом электронной микроскопии.

Введение иона никеля в каталитическую систему ПВП–АК–Pt повышало ее эффективность. Гидрирование хлорнитробензола в хлоранилин при температуре 330 К осуществлялось с селективностью 97.1% и 100%-ной конверсией. Введение ионов Co^{2+} и Fe^{3+} снижало селективность гидрирования до 78.1 и 72.1% соответственно. Анализ ИК-спектров показал, что под влиянием водорода ионы никеля, железа и кобальта не восстанавливаются до нульвалентных металлов. Это связано с тем, что в сополимере ПВП–АК ионы металлов взаимодействуют с двумя группами $\text{C}=\text{O}$, в то время как в поли(1-винилпирролидоне) — только с одной группой $\text{C}=\text{O}$.¹⁴¹

Проблемы, возникающие при измерении размеров нанесенных металлических частиц, разброса частиц по размерам и площадям их поверхности в случае частиц диаметром меньше 2.5 нм, рассмотрены в работе¹⁴².

При использовании хемосорбции для определения свойств катализаторов необходимо знать свойства уже работавших катализаторов, имеющих загрязненную поверхность, и учитывать сильное взаимодействие металла с носителем. Систематическое исследование (в интервале температур 573–973 К) частиц палладия со средним размером ~2 нм, нанесенных на активированный уголь, проведено авторами работы¹⁴³. Комбинация методов рентгенографии малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии позволила рассчитать эффективный размер частиц палладия и сопоставить результаты с данными, полученными путем изучения хемосорбции СО на нанесенном палладии. Согласие данных, полученных двумя

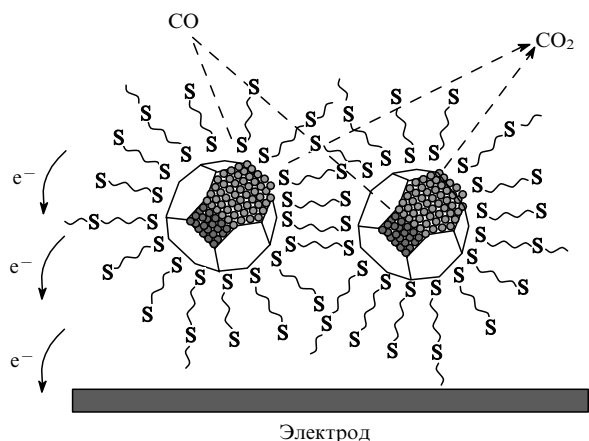


Рис. 9. Каталитическое окисление оксида углерода на ансамбле покрытых тиолами наночастиц золота на поверхности электрода.

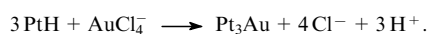
указанными методами, наблюдали, когда использовали стехиометрическое соотношение $\text{Pd} : \text{CO} = 2$.

Высокая каталитическая активность наночастиц, состоящих из металлического ядра и внешней оболочки, продемонстрирована в работах^{144–147}. Для электрохимического окисления оксида углерода в качестве катализаторов были использованы наночастицы золота размером 2 и 5 нм, окруженные молекулами декантиолов.¹⁴⁵ Схема реакции, протекающей на электроде приведена на рис. 9. Стоит отметить, что применение покрытых тиолами наночастиц золота свидетельствует о кооперативном усилении каталитической активности.

Способами получения оптимальных катализаторов могут стать изменения формы ядра; структуры молекулярной оболочки или ее свойств; типа связывания ядра и оболочки, влияющих на активные места, упаковку дефектов и коллективные электронные свойства наночастиц.

Для получения наночастиц платины при восстановлении спиртом использовали поли(*N*-винилформальдегид), поли(*N*-винилацетамид), поли(*N*-изопропилакриламид), поли(*N*-винилпирролидон) и платинохлористоводородную кислоту ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Синтезированные частицы имели средний размер $\sim 2.0\text{--}2.5$ нм.¹⁴⁸ Исследовано влияние добавок солей KCl и Na_2SO_4 , а также изменения температуры на стабильность наночастиц. Проведено гидрирование аллилового спирта в воде и в растворе соли ($0.8\text{ M Na}_2\text{SO}_4$). Установлено, что каталитические частицы платины стабильны в растворе соли и имеют активность, аналогичную их активности в воде.

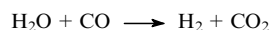
В работе¹⁴⁹ биметаллические катализаторы Au-Pt/C (графит) готовили селективным отложением золота на носитель — пленку платины на графите. Этот монометаллический катализатор получали восстановлением H_2PtCl_6 в абсолютном этаноле. Монометаллические катализаторы модифицировали двумя методами. В одном из них исходную платину использовали как реагент, восстанавливающий AuCl_4^- . В другом — монодисперсный катализатор сначала обрабатывали водородом, затем добавляли HAuCl_4 . При pH 1 происходило образование биметаллических частиц согласно реакции



Средний размер частиц составлял ~ 10 нм. Свойства частиц и их взаимодействия были исследованы рядом методов.

Из-за химической инертности золото до последнего времени мало привлекало внимание каталитиков. Однако ионы

золота Au^{n+} ($1 \leq n \leq 3$) в цеолитах оказались активными в реакции



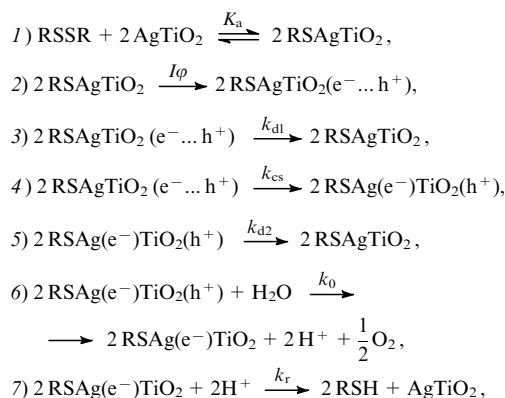
при температуре 323 К.¹⁵⁰

В качестве моделей нанесенных металлических катализаторов были использованы литографические системы, состоящие из наночастиц платины на SiO_2 и серебра на Al_2O_3 , которые получали с помощью электронных пучков.¹⁵¹ Средний размер частиц составлял 20–50 нм, а расстояние между ними — 100–200 нм. Термическая стабильность полученных систем изучена электронно-микроскопическим методом и с помощью АСМ. Система, содержащая платину, стабильна до 973 К; система, содержащая частицы серебра, стабильна в вакууме и водороде до 773 К, а в кислороде — до 623 К. Модельный катализатор с наночастицами платины на SiO_2 использован для сравнения с платиновой фольгой в реакциях гидрирования и дегидрирования циклогексена при температуре 100°C.¹⁵² Показано, что реакционная способность системы, содержащей частицы платины диаметром 28 нм, в 2 раза выше, а селективность в 3 раза выше, чем фольги.

В работе¹⁵³ исследована изомеризация дихлорбутанов, катализируемая железосодержащими наночастицами, стабилизированными в полимерных матрицах. Найдено, что активность катализатора зависит от природы матрицы и содержания металла.

Фотокаталитическое восстановление бис(2-бипиридил)-дисульфида (RSSR) в 2-меркаптопиридин (RSH) водой селективно происходит на поверхности диоксида титана. Скорость процесса значительно увеличивается при нанесении на TiO_2 наночастиц серебра (0.24 мас.%) размером < 1 нм.¹⁵⁴

Авторы работы¹⁵⁴ предлагают следующий механизм этой реакции:



где K_a — константа равновесной адсорбции, I — интенсивность света, φ — интенсивность поглощения света.

На первой стадии селективная адсорбция RSSR на поверхности наночастиц серебра сопровождается разрывом связи S—S. На второй стадии при возбуждении наночастиц в области запрещенной зоны TiO_2 генерируется пара электрон(e^-)—дырка(h^+). Большинство электронно-дырочных пар рекомбинирует (стадии 3 и 5). На стадии 4 происходит разделение зарядов: наночастицы серебра присоединяют электроны, а дырки переходят на подложку TiO_2 . Положительный потенциал дырки достаточен для окисления воды и образования H^+ и молекулы O_2 (стадия 6). На стадии 7 каталитическая система восстанавливается и образуется RSH. В результате, по мнению авторов, нанесенные наночастицы серебра вызывают следующие эффекты:

— ускорение адсорбции RSSR;

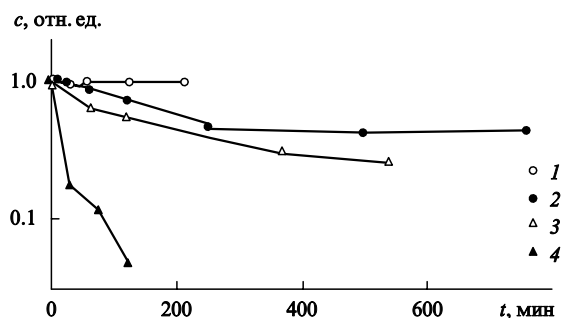


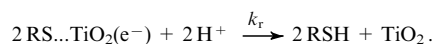
Рис. 10. Изменение относительной концентрации пентахлорфенола (c) в воде в зависимости от времени облучения светом длиной волны $400 < \lambda < 700$ нм в отсутствие (1) и в присутствии (2–4) катализаторов.¹⁵⁵

1 — без катализатора (или TiO_2); 2 — порошок CdS ($0.1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$), 3 — частицы MoS_2 диаметром 4.5 нм ($0.036 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$), 4 — частицы MoS_2 диаметром 3 нм ($0.09 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$).

— пространственное разделение позиций, на которых происходит восстановление (частицы серебра) и окисление (подложка TiO_2), т.е. эффект разделения зарядов;

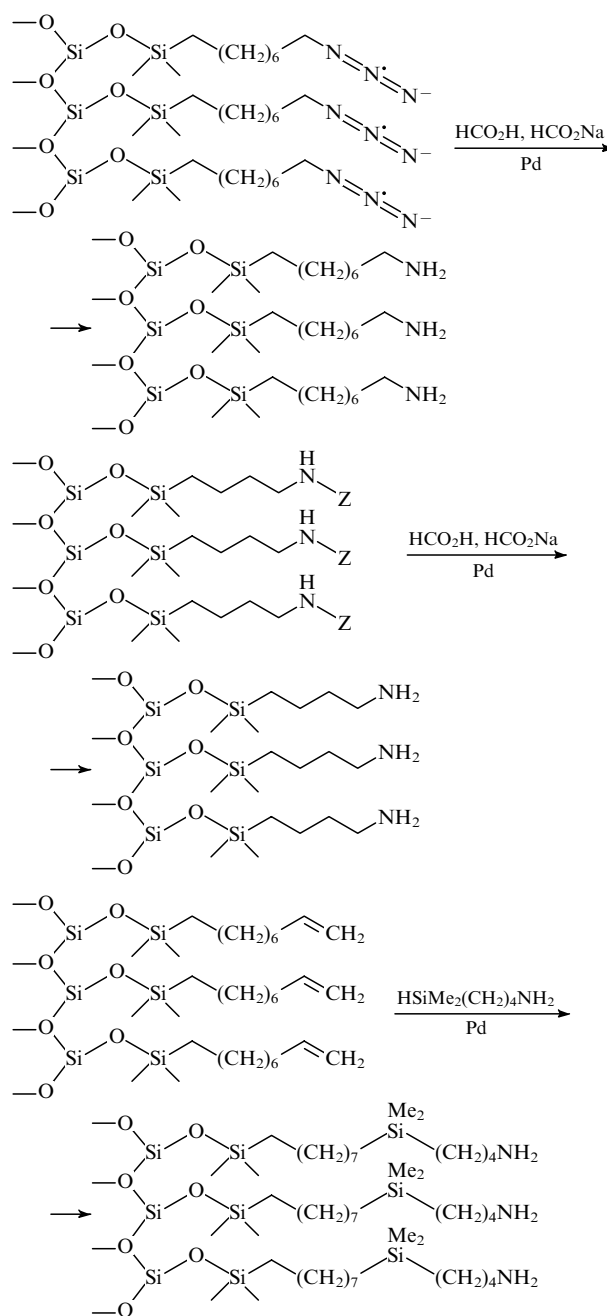
— селективную адсорбцию окисляемого вещества (RSSR) и восстановителя (H_2O) в местах окисления и восстановления, обуславливающую высокую селективность процесса.

Проведенное сопоставление каталитических систем TiO_2 и AgTiO_2 показало, что обе они характеризуются одинаковыми энергиями активации фотокаталитического восстановления ($30.5 \pm 1.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$); это говорит о том, что лимитирующей стадией многостадийного процесса является стадия б, а не фотокатализ. Ниже приведено восстановление на TiO_2 .



В последние годы в катализе и фотокатализе стали активно применять полупроводниковые наночастицы. В связи с этим в работе¹⁵⁵ была изучена сравнительная каталитическая активность наноразмерных частиц различных полупроводниковых оксидов и сульфидов в водных и полярных (ацетонитрил) органических растворителях. Исследование было проведено на примере фотоокисления пентахлорфенола — токсичного соединения, используемого в качестве фунгицида, бактерицидного средства, а также для консервации древесины. На рис. 10 представлена зависимость изменения относительной концентрации пентахлорфенола от времени освещения в присутствии наночастиц различных металлов.

Отметим экстремально сильное влияние на скорость реакции размера частиц в случае MoS_2 . Оно отражает влияние на реакцию ширины запрещенной зоны частицы и связано с соответствующим изменением потенциала восстановления. В отличие от обычно используемого в фотокатализе оксида титана, активного в УФ-области, наночастицы дисульфида молибдена размером 3 нм катализируют реакцию при освещении в видимой области. При применении наночастиц SnO_2 размерами 26 и 58 нм не отмечено заметного влияния размера частиц на фотоокисление пентахлорфенола. Можно предвидеть развитие нового направления в нанохимии, связанного с осуществлением химических реакций с помощью игл атомного силового и сканирующего туннельного микроскопов. Интересные примеры химической модификации концевых функциональных групп в агрегатах кремнийорганических молекул при каталитическом действии иглы АСМ, покрытой палладием (без протекания электрического тока), приведены в работе¹⁵⁶.



Z — бензилоксикарбонильная группа.

Минимальное усилие, необходимое для проведения таких химических превращений, составляет $\sim 2.5 \text{ мкН}$ при скорости сканирования до $5 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Отметим, что типичная энергия активации приведенных бимолекулярных реакций равна $\sim 50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В то же время, согласно оценкам, энергия деформации поверхности ассоциата кремнийорганических молекул составляет $\sim 340 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что много больше энергии активации.

Путь к «химической литографии» при химической модификации функциональных групп молекул в образце, расположенных вдоль определенных, заранее заданных линий, намечен в работе¹⁵⁷.

VIII. Наночастицы в биологии и медицине

В настоящее время интенсивно развивается новое направление нанохимии, целью которого является синтез и использо-

вание систем, состоящих из наночастиц металлов (в основном золота и серебра) и различных биомолекул: ДНК, пептидов, олигонуклеотидов. Оптические свойства агрегатов наночастиц золота, связанных фрагментами ДНК, включающими от 27 до 72 пар нуклеотидов, рассмотрены в работе¹⁵⁸. Использовали частицы золота диаметром ~ 15 нм, модифицированные алкантиолами. Изучено влияние длины олигонуклеотидной цепи на оптические свойства получаемых агрегатов и показано, что длина цепи влияет на положение пика плазмона металла. Размеры агрегатов наночастиц определяли кинетическим методом, поскольку скорость их роста зависит от длины олигонуклеотидных цепей и расстояний между наночастицами. Из факторов, влияющих на скорость роста агрегатов, наиболее важными являются скорость связывания ДНК-линкеров[¶] с комплементарными ДНК на поверхности наночастиц золота (k_1) и скорость роста агрегатов (k_2). Оптические изменения наблюдали и при отжиге структур, образуемых двумя наиболее длинными нуклеотидами-линкерами, при температурах ниже их точки плавления. Таким образом ДНК-линкеры можно использовать для осуществления кинетического контроля роста агрегатов.

Новый метод введения биоматериалов в живые клетки предложен в работе¹⁵⁹. Метод основан на электрораспылении частиц металла, несущих большой электрический заряд и имеющих высокую скорость. Если металлические частицы, поверхность которых покрыта генами, диспергировать с помощью разработанной аппаратуры, то они дезинтегрируются в жидких каплях под влиянием внешнего неоднородного поля. Получаемые при этом фрагменты гена обладают зарядом того же знака, что и частицы металла, и характеризуются высокой концентрацией. В качестве живых клеток использовали клетки фибробластов обезьян, а в качестве биоматериалов применяли меченные флуоресцирующим белком суспензии плазмид,[†] а также плазмиды с частицами золота размером 5–10 нм. С помощью УФ-флуоресцентного микроскопа показано, что суспензия плазмид с золотом проникает в клетку. Особенно важно, что проникает в клетку и внедряется в ее ДНК также суспензия плазмид, не содержащая золота. По мнению авторов, этот результат — самый интересный, поскольку в этом случае удалось обойтись без золота, традиционно используемого для проникновения в клетки. Отмечено, что электрораспыление открывает новые возможности для трансфекции и терапии генов.

В качестве новых контрастных материалов для магнитно-резонансных исследований в медицине предложено применять наночастицы с примесью ионов гадолиния. Такие частицы диаметром 120 нм достаточно малы и могут легко проникать в кровеносные сосуды. Они были использованы для получения изображений сердца и желудочного тракта у крыс.¹⁶⁰

Ведутся разработки по применению биомолекул для распознавания распространенных неорганических материалов. Это можно сделать, используя принципы селективного связывания, известные в молекулярной биологии. Применение специфического связывания пептидов с различными полупроводниками для создания нанокристаллических ансамблей предложено в работе¹⁶¹. Показано, что с помощью нанокристаллических полупроводников можно выделить определенные пептиды, так как последние с высокой специфичностью связываются с поверхностью этих полупроводников. В качестве субстратов использовали пять различных поверхностей монокристаллов полупроводников: GaAs(100),

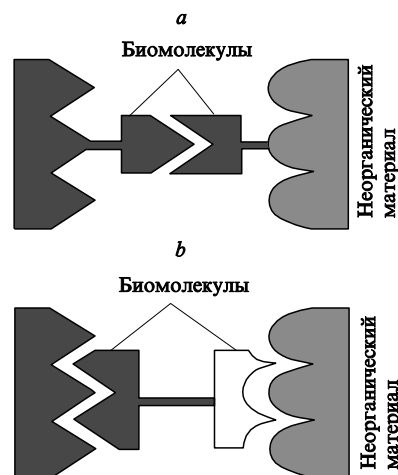


Рис. 11. Два подхода к сборке неорганических материалов в сложные структуры с использованием биомолекул.

a — использование комплементарности двух биомолекул, *b* — использование взаимодействия биомолекулы с неорганическим материалом.¹⁶²

GaAs(111)Ga (на поверхности атомы галлия), GaAs(111)As (на поверхности атомы мышьяка), InP(100) и Si(100). Было найдено, что из большого числа случайно взятых пептидов каждый субстрат выбирает и селективно связывается с определенной аминокислотной последовательностью. Полученные нанокристаллические ансамбли были исследованы с помощью антител, меченных наночастицами золота размером 20 нм, а также методами просвечивающей и флуоресцентной микроскопии, фотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии.

Два разных подхода к созданию ансамблей биомолекул на поверхностях неорганических материалов иллюстрирует рис. 11. Развитие таких подходов является важнейшей задачей материаловедения XXI в.

В этой связи обратим внимание на работу¹⁶³, в которой рассмотрены перспективы синтеза дву- и трехмерных наноструктур на основе биологических принципов. По мнению автора, в новом столетии получит развитие стратегия синтеза сложных ансамблей из более простых. Биологические структуры могут быть использованы как поверхностные детекторы для организации связывания больших органических и неорганических строительных блоков. Фактически это позволит использовать для получения новых материалов выработанные в процессе эволюции принципы создания сложных функциональных систем.

IX. Заключение

Анализ работ, опубликованных в последние годы, показывает, что многие аспекты нанохимии металлов и полупроводников приобретают все большее значение и в их решении уже достигнут значительный прогресс.

Активно изучаются факторы, влияющие на размер и форму получаемых наночастиц, процессы самосборки и самоорганизации как самих наночастиц, так и лигандов, стабилизирующих их. Список традиционно применяемых для стабилизации наночастиц полимеров, ПАВ, обращенных мицелл и тиолов успешно дополнился дендримерами. Расширяется применение наночастиц металлов в катализе, а полупроводниковых частиц в фотокатализе. Более интенсивно ведутся работы по использованию наночастиц металлов в проведении необычных реакций. Становится более

¶ Линкеры — нескрученные отрезки двухцепочечной ДНК, связывающие между собой компактно упакованные участки ДНК, стабилизированные белками и полиаминами.

† Плазмиды — внехромосомные образования в виде замкнутых колец двухцепочечной ДНК.

актуальной проблема получения и изучения реакций металлических наночастиц, не защищенных покрытиями. Интересы исследователей смещаются в сторону изучения реакций металлических наночастиц размером менее 1 нм. В этом плане весьма перспективным представляется применение для синтеза наночастиц инертных газов (в качестве матриц) при низких и сверхнизких температурах.

Еще одно перспективное направление нанохимии может развиваться на стыке таких наук, как биология, органическая и неорганическая химия и материаловедение. Взаимное «распознавание» и совместная самоорганизация неорганических и биологических молекул являются ключевыми проблемами, решение которых должно привести к синтезу новых перспективных материалов.¹⁶⁴

В начале 2000 г. в США была сформулирована новая национальная инициатива в области развития фундаментальных и прикладных исследований по нанотехнологиям,¹⁶⁵ на которые в 2001 г. дополнительно выделено 500 млн долл. Особое внимание уделяется следующим направлениям:

— использованию современной экспериментальной техники для изучения процессов, происходящих с наночастицами и на поверхности наноструктур;

— изучению роли наноструктур в таких важных процессах, как осаждение белков, десорбция загрязнений, стабилизация коллоидных дисперсий, агрегация мицелл и регулирование подвижности микроорганизмов;

— развитию экспериментальной и вычислительной техники с целью исследования роли наночастиц в процессах, происходящих в атмосфере и водных источниках;

— применению мезопористых структур, интегрированных с надлежащими микрокомпонентами, для получения высокочувствительных и высокоселективных детекторов загрязнений.

В заключение следует констатировать, что в настоящее время исследование свойств наночастиц составляет междисциплинарную область науки, которая во многом определяет развитие других, смежных областей.

Автор выражает благодарность сотрудникам, аспирантам и студентам лаборатории химии низких температур за помощь в оформлении обзора. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32206).

Литература

1. K.J.Klabunde. *Free Atoms, Clusters and Nanoscale Particles*. Academic Press, San Diego; New York; Boston; London; Sydney; Tokyo, 1994
2. Г.Б.Сергеев. В кн. *Химическая физика на пороге XXI в.* Наука, Москва, 1996. С. 149
3. G.B.Sergeev, M.A.Petrukhina. *Prog. Solid State Chem.*, **24**, 183 (1996)
4. А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **66**, 750 (1997)
5. Р.Ф.Хайрутдинов. *Успехи химии*, **67**, 125 (1998)
6. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. (Eds A.S.Edelstein, R.C.Cammarata). J.N.Arrowsmith Ltd, Bristol, 1998
7. *Nanoparticles and Nanostructured Films*. (Ed. J.H.Fendler). Wiley-VCH, New York, 1998
8. Б.Г.Ершов. *Изв. АН. Сер. хим.*, **1** (1999)
9. Г.Б.Сергеев. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **40**, 312 (1999)
10. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
11. H.Gleiter. *Acta Mater.*, **48**, 1 (2000)
12. Б.Д.Сумм, Н.И.Иванова. *Успехи химии*, **69**, 995 (2000)
13. В.И.Ролдугин. *Успехи химии*, **69**, 899 (2000)
14. В.И.Бухтияров, М.Г.Слинько. *Успехи химии*, **70**, 167 (2001)
15. И.П.Суздаев, П.И.Суздаев. *Успехи химии*, **70**, 203 (2001)
16. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **68**, 99 (1999)
17. M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem.*, **95**, 3898 (1991)
18. C.S.Feigerle, S.Bililign, J.C.Miller. *J. Nanopart. Res.*, **2**, 147 (2000)
19. T.Yonezawa, S.Onoue, N.Kimizuka. *Langmuir*, **16**, 5218 (2000)
20. L.M.Bronstein, D.M.Chernyshov, P.M.Valetsy, E.A.Wilder, R.J.Spontak. *Langmuir*, **16**, 8221 (2000)
21. D.I.Svergun, E.V.Shtykova, M.B.Kozin, V.V.Volkov, A.T.Dembo, E.V.Shtykova Jr., L.M.Bronstein, O.A.Platonova, A.N.Yakunin, P.M.Valetsy, A.R.Khokhlov. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5242 (2000)
22. B.G.Ershov, N.L.Sukhov, E.Janata. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6138 (2000)
23. Б.Г.Ершов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1733 (2000)
24. A.Henglein. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1206 (2000)
25. S.Wang, H.Xin. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5681 (2000)
26. Z.L.Wang. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1153 (2000)
27. L.Rodriguez-Sanchez, M.L.Blanko, M.A.Lopez-Quintela. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9683 (2000)
28. E.E.Foos, R.M.Stroud, A.D.Berry, A.W.Snow, J.P.Armistead. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7114 (2000)
29. J.Fang, K.L.Stokes, J.Wiemann, W.Zhou. *Mater. Lett.*, **42**, 113 (2000)
30. L.M.Bronstein, D.M.Chernyshov, G.I.Timofeeva, L.V.Dubrovina, P.M.Valetsy, A.R.Khokhlov. *J. Colloid Interface Sci.*, **230**, 140 (2000)
31. M.-H.Lee, S.-G.Oh, S.-C.Yi. *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 65 (2000)
32. О.Е.Литманович, А.А.Литманович, И.М.Паписов. *Высокомолекулярные соединения*, **42A**, 670 (2000)
33. S.Keki, J.Torok, G.Deak, L.Daroczi, M.Zsuga. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 550 (2000)
34. F.Grohn, B.J.Bauer, Y.A.Akpalu, C.L.Jackson, E.J.Amis. *Macromolecules*, **33**, 6042 (2000)
35. K.Esumi, T.Hosoya, A.Suzuki, K.Torigoe. *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 346 (2000)
36. M.Liu, X.Yan, H.Liu, W.Yu. *React. Funct. Polym.*, **44**, 55 (2000)
37. H.W.Rollins, F.Lin, J.Johnson, J.-J.Ma, J.-T.Liu, M.-H.Tu, D.D.DesMarteau, Y.-P.Sun. *Langmuir*, **16**, 8031 (2000)
38. O.Siiman, A.Burshsteyn. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9795 (2000)
39. J.S.Bradly, B.Tesche, W.Busser, M.Maase, M.T.Reetz. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4631 (2000)
40. М.В.Кирюхин, Б.М.Сергеев, А.Н.Прысов, В.Г.Сергеев. *Высокомолекулярные соединения*, **42B**, 2171 (2000)
41. М.В.Кирюхин, Б.М.Сергеев, А.Н.Прысов, В.Г.Сергеев. *Высокомолекулярные соединения*, **42B**, 1069 (2000)
42. A.Miyazaki, Y.Nakano. *Langmuir*, **16**, 7109 (2000)
43. J.Zhu, S.Liu, O.Palchik, Y.Koltypin, A.Gedanken. *Langmuir*, **16**, 6396 (2000)
44. J.Zhu, S.T.Aruna, Y.Koltypin, A.Gedanken. *Chem. Mater.*, **12**, 143 (2000)
45. A.A.Mamedov, N.A.Kotov. *Langmuir*, **16**, 5530 (2000)
46. S.Sun, C.B.Murray, D.Weller, L.Folks, A.Moser. *Science*, **287**, 1989 (2000)
47. X.Peng, L.Manna, W.Yang, J.Wickham, E.Scher, A.Kadavanich, A.P.Alivisatos. *Nature (London)*, **404**, 59 (2000)
48. S.-J.Park, S.Kim, S.Lee, Z.G.Khim, K.Char, T.Hyeon. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8581 (2000)
49. M.Sastry, A.Gole, S.R.Sainkar. *Langmuir*, **16**, 3553 (2000)
50. Z.L.Wang, R.P.Gao, B.Nikoobakht, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5417 (2000)
51. A.S.Eppler, G.Ruppachter, E.A.Anderson, G.A.Somorjai. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7286 (2000)
52. C.L.Carnes, K.J.Klabunde. *Langmuir*, **16**, 3764 (2000)
53. G.W.Wagner, O.B.Koper, E.Lucas, S.Decker, K.J.Klabunde. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5118 (2000)
54. P.Poisot, S.Laruelle, S.Gruqeon, L.Dupont, J.-M.Tarascon. *Nature (London)*, **407**, 496 (2000)
55. S.H.Elder, F.M.Cot, Y.Su, S.M.Heald, A.M.Tyryshkin, M.K.Bowman, Y.Gao, A.G.Joly, M.L.Balmer, A.C.Kolwaite, K.A.Magrini, D.M.Blake. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5138 (2000)
56. J.P.Novak, D.L.Feldheim. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3979 (2000)
57. A.C.Templeton, W.P.Wuelfing, R.W.Murray. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 27 (2000)

58. W.P.McConnell, J.P.Novak, L.C.Brousseau III, R.R.Fuierer, R.C.Tenent, D.L.Feldheim. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8925 (2000)
59. A.Henglein, M.Giersig. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5056 (2000)
60. A.Henglein. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6683 (2000)
61. J.H.Hodak, A.Henglein, G.V.Hartland. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9954 (2000)
62. J.H.Hodak, A.Henglein, G.V.Hartland. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 189 (2000)
63. L.D'Souza, S.Sampath. *Langmuir*, **16**, 8510 (2000)
64. Y.Mizukoshi, T.Fujimoto, Y.Nagata, R.Oshima, Y.Maeda. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6028 (2000)
65. J.L.Roussel, F.J.C.S.Aires, B.R.Sekhar, P.Melinon, B.Prevel, M.Pellarin. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5430 (2000)
66. А.А.Новакова, О.В.Агладзе, Б.П.Тарасов. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1288 (2000)
67. А.А.Новакова, Т.Ю.Киселева, В.В.Левина. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1388 (2000)
68. G.B.Sergeev, T.I.Shabatina, V.N.Soloviev, A.V.Nemukhin. *Spectrochim. Acta, Part A*, **56**, 2527 (2000)
69. G.B.Sergeev, T.I.Shabatina, V.N.Soloviev, V.V.Zagorskii. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 111 (2001)
70. T.I.Shabatina, A.V.Vlasov, E.V.Vovk, D.J.Stufkens, G.B.Sergeev. *Spectrochim. Acta, Part A*, **56**, 2539 (2000)
71. G.L.Estiu, M.G.Gory, M.Z.Zerner. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 233 (2000)
72. E.Apra, A.Fortunelli. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **501–502**, 251 (2000)
73. K.M.Neyman, N.Rosch, G.Pacchioni. *Appl. Catal. A: General*, **191**, 3 (2000)
74. A.Fortunelli, A.M.Velasco. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **528**, 1 (2000)
75. Е.В.Поликарпов, Т.И.Шабатина, Г.Б.Сергеев, А.В.Немухин. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **41**, 283 (2000)
76. T.I.Shabatina, E.V.Vovk, Yu.N.Morozov, V.A.Timoshenko, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 143 (2001)
77. B.M.Sergeev, G.B.Sergeev, V.A.Kasaikin, E.A.Litmanovich, A.N.Prusov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 121 (2001)
78. Б.М.Сергеев, В.А.Касаикин, Е.А.Литманович, Г.Б.Сергеев, А.Н.Прусов. *Хим. физика*, **19**, 121 (2000)
79. V.E.Bochenkov, N.Stefan, L.Brehmer, V.V.Zagorskii, G.B.Sergeev. *Colloids Surf. A*, (2001) (в печати)
80. В.Е.Боченков, В.В.Загорский, Г.Б.Сергеев. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **41**, 327 (2000)
81. V.E.Bochenkov, V.V.Zagorskii, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 299 (2001)
82. T.I.Shabatina, A.V.Vlasov, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 149 (2001)
83. S.V.Ivashko, V.V.Zagorskii, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 443 (2001)
84. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия: концепция и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998
85. C.N.R.Rao, G.U.Kulkarni, P.J.Thomas, P.P.Edwards. *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 27 (2000)
86. S.Fullam, S.N.Rao, D.Fitzmaurice. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6164 (2000)
87. A.Kumar, A.B.Mandale, M.Sastry. *Langmuir*, **16**, 6921 (2000)
88. J.Zheng, Z.Zhu, H.Chen, Z.Liu. *Langmuir*, **16**, 4409 (2000)
89. E.Adachi. *Langmuir*, **16**, 6460 (2000)
90. A.K.Boal, F.Ilhan, J.E.DeRouchey, T.Thurn-Albrecht, T.P.Russell, V.M.Rotello. *Nature (London)*, **404**, 746 (2000)
91. B.Nikoobakht, Z.L.Wang, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8635 (2000)
92. Y.Wang, J.Ren, K.Deng, L.Gui, Y.Tang. *Chem. Mater.*, **12**, 1622 (2000)
93. S.Link, Z.L.Wang, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7867 (2000)
94. S.Link, C.Burda, B.Nikoobakht, M. A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6152 (2000)
95. S.Chen. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 663 (2000)
96. S.Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7420 (2000)
97. L.Maya, G.Muralidharan, T.G.Thundat, E.A.Kenik. *Langmuir*, **16**, 9151 (2000)
98. O.D.Velev, E.W.Kaler. *Adv. Mater.*, **12**, 531 (2000)
99. P.M.Tessier, O.D.Velev, A.T.Kalambur, J.F.Rabolt, A.M.Lenhoff, E.W.Kaler. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9554 (2000)
100. H.Fukushima, S.Seki, T.Nishikawa, H.Takiguchi, K.Tamada, K.Abe, R.J.Colorado, M.Graupe, O.E.Shmakova, T.R.Lee. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7417 (2000)
101. L.Motte, E.Lacaze, M.Maillard, M.P.Pileni. *Langmuir*, **16**, 3803 (2000)
102. J.F.Kang, J.Zaccaro, A.Ulman, A.Myerson. *Langmuir*, **16**, 3791 (2000)
103. G.Kalyuzhny, A.Vaskevich, G.Ashkenasy, A.Shanzer, I.Rubinstein. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8238 (2000)
104. P.Andre, A.Filankembo, I.Lisiecki, C.Petit, T.Gulik-Krzywicki, B.W.Ninham, M.-P.Pileni. *Adv. Mater.*, **12**, 119 (2000)
105. A.Filankembo, M.-P.Pileni. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5865 (2000)
106. S.Chen, A.C.Templeton, R.W.Murray. *Langmuir*, **16**, 3543 (2000)
107. C.S.Ah, H.S.Han, K.Kim, D.-J.Jang. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8153 (2000)
108. C.S.Ah, H.S.Han, K.Kim, D.-J.Jang. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 91 (2000)
109. D.H.Jeong, J.S.Suh, M.Moskovits. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7462 (2000)
110. D.H.Jeong, N.H.Jang, J.S.Suh, M.Moskovits. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3594 (2000)
111. L.Francois, M.Mostafavi, J.Belloni, J.-F.Delouis, J.Delaire, P.Feneyrou. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6133 (2000)
112. J.H.Hodak, A.Henglein, G.V.Hartland. *J. Chem. Phys.*, **112**, 5942 (2000)
113. R.Houdre, H.Benisty, C.Weisbuch. *J. Lumin.*, **85**, 271 (2000)
114. Y.Shen, D.Jakubczyk, F.Xu, J.Swiatkiewicz, P.N.Prasad, B.A.Reinhardt. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1 (2000)
115. Y.Shen, C.S.Friend, Y.Jiang, D.Jakubczyk, J.Swiatkiewicz, P.N.Prasad. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7577 (2000)
116. F.T.Quinlan, J.Kuther, W.Tremel, W.Knoll, S.Risbud, P.Stroeve. *Langmuir*, **16**, 4049 (2000)
117. T.Hirai, T.Watanabe, I.Komasawa. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8962 (2000)
118. B.A.Korgel, H.C.Monbouquette. *Langmuir*, **16**, 3588 (2000)
119. R.Kho, C.L.Torres-Martinez, R.K.Mehra. *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 561 (2000)
120. E.Hao, T.Lian. *Langmuir*, **16**, 7879 (2000)
121. X.Duan, C.M.Lieber. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 188 (2000)
122. X.Duan, C.M.Lieber. *Adv. Mater.*, **12**, 298 (2000)
123. J.D.Holmes, K.P.Johnston, R.C.Doty, B.A.Korgel. *Science*, **287**, 1471 (2000)
124. M.S.Gudiksen, C.M.Lieber. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8801 (2000)
125. V.N.Soloviev, A.Eichhoefer, D.Fenske, U.Banin. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2673 (2000)
126. V.N.Soloviev, A.Eichhoefer, D.Fenske, U.Banin. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2354 (2001)
127. J.Z.Zhang. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7239 (2000)
128. M.Chen, Y.Xie, H.Chen, Z.Qiao, Y.Zhu, Y.Qian. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 217 (2000)
129. D.I.Gittins, D.Bethell, D.J.Schiffrin, R.J.Nichols. *Nature (London)*, **408**, 67 (2000)
130. D.I.Gittins, D.Bethell, R.J.Nichols, D.J.Schiffrin. *J. Mater. Chem.*, **10**, 79 (2000)
131. D.Feldheim. *Nature (London)*, **408**, 45 (2000)
132. M.Albrecht, M.Lutz, A.L.Spek, G.van Koten. *Nature (London)*, **406**, 970 (2000)
133. J.W.Steed. *Nature (London)*, **406**, 943 (2000)
134. Р.Б.Васильев, А.М.Гасков, М.Н.Румянцева, А.С.Рыжиков, Л.Е.Рябова, Б.Я.Акимов. *Физика и техника полупроводников*, **34**, 993 (2000)
135. Б.Ш.Галиямов, С.А.Завьялов, Л.Ю.Куприянов. *Журн. физ. химии*, **74**, 459 (2000)
136. A.J.Zarur, J.Y.Ying. *Nature (London)*, **403**, 65 (2000)
137. J.G.McCarty. *Nature (London)*, **403**, 35 (2000)
138. M.Spiro, D.M.De Jesus. *Langmuir*, **16**, 2464 (2000)

139. D.M.De Jesus, M.Spiro. *Langmuir*, **16**, 4896 (2000)
140. W.Tu, H.Liu, K.Y.Liew. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 453 (2000)
141. J.Liu, Y.Shin, Z.Nie, J.H.Chang, L.-Q.Wang, G.E.Fryxell, W.D.Samuels, G.J.Exarhos. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 8328 (2000)
142. G.Fagherazzi, P.Canton, P.Riello, F.Pinna, N.Pernicone. *Catal. Lett.*, **64**, 119 (2000)
143. G.Fagherazzi, P.Canton, P.Riello, N.Pernicone, F.Pinna, M.Battagliarin. *Langmuir*, **16**, 4539 (2000)
144. L.Wang, M.Rocci-Lane, P.Brazis, C.R.Kannewurf, Y.-I.Kim, W.Lee, J.-H.Choy, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6629 (2000)
145. M.M.Maye, Y.Lou, C.-J.Zhong. *Langmuir*, **16**, 7520 (2000)
146. M.M.Maye, W.Zheng, F.L.Leibowitz, N.K.Ly, C.-J.Zhong. *Langmuir*, **16**, 490 (2000)
147. M.M.Maye, C.-J.Zhong. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1895 (2000)
148. C.-W.Chen, D.Tano, M.Akashi. *J. Colloid Interface Sci.*, **225**, 349 (2000)
149. P.Del Angel, J.M.Dominguez, G.Del Angel, J.A.Montoya, E.Lamy-Pitara, S.Labruquere, J.Barbier. *Langmuir*, **16**, 7210 (2000)
150. M.M.Mohamed, T.M.Salama, M.Ichikawa. *J. Colloid Interface Sci.*, **224**, 366 (2000)
151. G.Rupprechter, A.S.Eppler, A.Avoyan, G.A.Somorjai. *Stud. Surf. Sci. Catal. A*, **130**, 215 (2000)
152. A.S.Eppler, J.Zhu, E.A.Anderson, G.A.Somorjai. *Top. Catal. B*, **33** (2000)
153. О.В.Загорская, В.Ю.Зуфман, Т.Н.Ростовщикова, В.В.Смирнов, С.П.Губин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 854 (2000)
154. H.Tada, K.Teranishi, Y.Inubushi, S.Ito. *Langmuir*, **16**, 3304 (2000)
155. J.P.Wilcoxon. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7334 (2000)
156. C.Blackledge, D.A.Engebreston, J.D.McDonald. *Langmuir*, **16**, 8317 (2000)
157. S.Hong, C.Mirkin. *Science*, **288**, 1808 (2000)
158. J.J.Storhoff, A.A.Lazarides, R.C.Mucic, C.A.Mirkin, R.L.Letsinger, G.C.Schatz. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4640 (2000)
159. D.-R.Chen, C.H.Wendt, D.Y.H.Pui. *J. Nanopart. Res.*, **2**, 133 (2000)
160. C.H.Reynolds, N.Annan, K.Beshah, J.H.Huber, S.H.Shaber, R.E.Lenkinski, J.A.Wortman. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8940 (2000)
161. S.R.Whaley, D.S.English, E.L.Hu, P.F.Barbara, A.M.Belcher. *Nature (London)*, **405**, 665 (2000)
162. C.A.Mirkin, T.A.Taton. *Nature (London)*, **405**, 626 (2000)
163. C.A.Mirkin. *J. Nanopart. Res.*, **2**, 121 (2000)
164. P.Ball. *Nature (London)*, **406**, 118 (2000)
165. C.Macilwain. *Nature (London)*, **405**, 730 (2000)

NANOCHEMISTRY OF METALS

G.B.Sergeev

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0283*

The results of studies on metal nanochemistry published in recent years are generalised. Primary attention is devoted to the methods of synthesis of metal nanoparticles and chemical reaction involving them. Method for stabilisation and physicochemical properties of nanoparticles of individual metals and particles incorporating atoms of several metals are considered. Self-assembling processes of nanoparticles are described. Good prospects of using metal nanoparticles in semiconductor devices catalysis, photocatalysis, biology and medicine are mentioned.

Bibliography — 165 references.

Received 28th March 2001