

Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях[†]

В.И.Ролдугин

*Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–5308*

Описаны различные подходы к созданию упорядоченных структур из коллоидных частиц. Основное внимание уделено формированию таких структур наночастицами на межфазных поверхностях. Рассмотрены процессы, при которых осуществляется так называемая самоорганизация частиц. Приведены примеры формирования упорядоченных структур — двумерных и трехмерных коллоидных кристаллов. Проанализированы движущие силы процесса самоорганизации наночастиц и особенности физико-химических свойств их упорядоченных ансамблей. Библиография — 502 ссылки.

Оглавление

I. Введение	123
II. Периодические коллоидные структуры	124
III. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях	129
IV. Использование шаблонов	136
V. Физико-химические свойства ансамблей наночастиц	139
VI. Заключение	150

I. Введение

В последние 15 лет возрос интерес исследователей к изучению свойств наночастиц и наноразмерных структур. Появилось огромное число работ, посвященных разнообразным методам получения наночастиц и наноструктурированных материалов. Параллельно шло развитие экспериментальных методов изучения процессов, протекающих в наноразмерных системах.

В ряде обзоров и монографий (см., например,^{1–11}) подведены определенные итоги и указаны основные направления исследований наноразмерных систем. К настоящему времени интенсивное развитие получили новые направления, которые 5–6 лет тому назад были только обозначены. К их числу относится изучение процессов самоорганизации наночастиц на межфазных поверхностях.

Интерес к процессам самоорганизации частиц обусловлен несколькими причинами. Во-первых, их исследование позволяет понять закономерности поведения наноразмерных объектов в различных условиях. Во-вторых, самоорганизованные ансамбли наночастиц проявляют новые и, зачастую, неожиданные свойства. В-третьих, если сами по себе наночастицы представляют главным образом академический интерес, то их ансамбли — это потенциальные рабочие элементы определенных устройств. При создании таких устройств предполагается целенаправленное размещение частиц на твердых подложках, поэтому изучение поведения наночастиц на межфазных поверхностях в значительной мере диктуется практическими потребностями. При этом откры-

вается возможность создания принципиально нового поколения наноустройств, многоуровневая архитектура которых базируется именно на присущем наночастицам свойстве самопроизвольно объединяться в упорядоченные ансамбли. Попытки смоделировать реальные процессы самоорганизации, наблюдаемые в биологических системах, стимулируют упомянутые выше исследования.

В данном обзоре описаны различные подходы к созданию упорядоченных структур на межфазных поверхностях. Основное внимание сконцентрировано на самоорганизации коллоидных систем и на приемах, облегчающих протекание этого процесса. Преимущественно речь пойдет о так называемых коллоидных кристаллах как наиболее интересных и перспективных объектах. Мы рассмотрим важнейшие свойства самоорганизованных структур, а также условия их формирования.

Мы не будем касаться вопросов, связанных с самоорганизацией наносистем в широком смысле слова, которые стоят несколько в стороне от основной цели обзора. Укажем лишь на предпринимающиеся в последнее время попытки создать действующие по определенной программе наномашин на основе нанотрубок и фуллеренов (см. обзор¹²). Работы в этом направлении только начинают развиваться, и предлагаемые модели и схемы являются в большей степени гипотетическими, хотя и воспроизводятся в компьютерных экспериментах.

В силу необходимости в обзор включены вопросы формирования упорядоченных ансамблей частиц в объеме коллоидных дисперсий. Вместе с тем мы не будем обсуждать проблемы, относящиеся к формированию неупорядоченных композиционных материалов на основе наночастиц, в частности при использовании кремнеземных матриц,^{13–18} хотя в определенных случаях такой процесс приводит к образованию достаточно интересных структур,^{14,19} обладающих уни-

В.И.Ролдугин. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физикохимии коллоидных систем ИФХ РАН. Телефон: (095)955–4647, e-mail: roldugin@phych.ac.ru
Область научных интересов: поверхностные явления, коллоидные системы, кинетическая теория, неравновесная термодинамика.

Дата поступления 3 июля 2003 г.

[†] Данная статья завершает серию публикаций обзорных работ, отражающих основные направления научных исследований, проводимых в ИФХ РАН (см. *Успехи химии*, 73 (1) (2004)).

кальными оптическими и каталитическими свойствами. Это интенсивно развивающееся направление заслуживает отдельного рассмотрения.

В данной работе практически не будут затронуты вопросы, связанные с изменением свойств самих частиц при их осаждении на твердые подложки. Взаимодействие частиц с подложкой может существенно изменить их характеристики.²⁰ Это обусловлено деформацией кристаллической решетки наночастиц,²¹ которая, возможно, ответственна, например, за повышенную каталитическую активность наночастиц на твердых подложках и за изменение их оптических характеристик.

Вне рамок обзора останутся упорядоченные ансамбли, образуемые молекулярными кластерами.^{22, 23} Эти системы обладают тем достоинством, что в них «строительные блоки» имеют строго один и тот же размер. Однако они относятся скорее к молекулярным кристаллам, чем к коллоидным системам, поэтому и механизмы формирования таких упорядоченных структур, и их физические свойства заметно отличаются от присущих коллоидам.

В обзоре не предполагается обсуждать и вопросы самоорганизации макроскопических частиц, сходной с процессом самоорганизации микрочастиц. Отметим только, что обнаружение процессов самоорганизации на микроуровне стимулировало изучение самоорганизации частиц миллиметрового размера.^{24, 25} Для этого такие частицы, имеющие различную форму, специальным образом обрабатывали (например, разные грани кубических частиц, изготовленных из полиуретана, покрывали различными материалами). Использование частиц различной геометрии и разных режимов модификации их поверхности приводит к объединению частиц в разнообразные упорядоченные структуры.

II. Периодические коллоидные структуры

Заголовок данного раздела повторяет название вышедшей более тридцати лет тому назад книги²⁶, в которой приведены многочисленные примеры, показывающие, что в коллоидных системах возможно формирование ансамблей с упорядоченной структурной организацией частиц (так называемых коллоидных кристаллов). Эти примеры можно разбить на две группы. К первой группе были отнесены структуры с высокой степенью упорядоченности (в то время их наблюдали только в природных объектах типа опалов); ко второй — системы, в которых лишь проявлялась тенденция к формированию упорядоченных структур (в нее входили коллоидные дисперсии, полученные в лабораторных условиях).

За время, прошедшее с момента появления книги²⁶, наблюдался значительный прогресс в создании упорядоченных структур. Этот прогресс обеспечен высоким уровнем развития методов синтеза монодисперсных коллоидных частиц, ставших рядовым объектом исследования. В настоящее время идет поиск методик, позволяющих создавать коллоидные кристаллы с требуемыми свойствами.^{27–30} Достигнуты значительные успехи в области формирования коллоидных кристаллов с совершенной структурой (рис. 1).

1. Взаимодействие частиц

Упорядоченные ансамбли коллоидных частиц (коллоидные кристаллы) могут служить модельными системами при изучении фазовых переходов типа газ–жидкость и жидкость–кристалл, поскольку позволяют их визуализировать. Свойства формирующихся коллоидных структур и закономерности фазовых переходов в них определяются силами взаимодействия между частицами. Эти силы достаточно разнообразны и определяются свойствами дисперсионной среды, состоянием поверхности частиц, а также наличием в

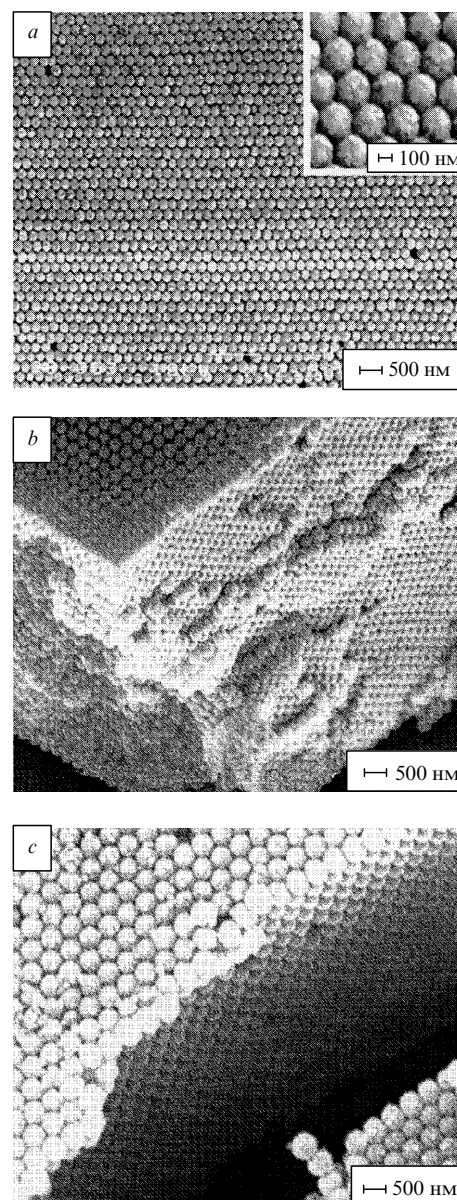


Рис. 1. Изображения трехмерных кристаллических ансамблей сферических частиц из полистирола в упаковках толщиной 12 мкм, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.²⁷ Размер частиц: 220 нм (*a* — поверхность кристалла, *b* — его скл), 480 нм (*c*).

коллоидной системе добавок. Рассмотрим выражения для потенциалов межчастичного взаимодействия, наиболее часто используемых при теоретическом описании коллоидов. Потенциал дисперсионного или ван-дер-ваальсова взаимодействия, которое проявляется практически во всех системах,³¹ описывается формулой

$$U_d(r) = -\frac{A}{12} \left\{ \frac{4r^2}{(2R)^2 - 4r^2} + \frac{4r^2}{(2R)^2} + 2 \ln \left[\frac{(2R)^2 - 4r^2}{(2R)^2} \right] \right\}, \quad (1)$$

где r — расстояние между центрами частиц, A — константа Гамакера, R — радиус частиц.

Другой достаточно распространенный потенциал описывает электростатическое взаимодействие между частицами, обусловленное перекрыванием ионных атмосфер, формирующихся в растворах электролитов вблизи поверхностей

заряженных частиц. В теоретическом анализе обычно используют упрощенную модель этого взаимодействия,³¹ описываемую модифицированным потенциалом Юкавы

$$U(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{ij}} \left(\frac{e^{\kappa R_i}}{1 + \kappa R_i} \right) \left(\frac{e^{\kappa R_j}}{1 + \kappa R_j} \right) e^{-\kappa r_{ij}}, \quad (2)$$

где r_{ij} — расстояние между частицами сорта i и j ; Z_i, Z_j — их заряды; e — заряд электрона; ϵ_0 — электрическая постоянная; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; e — основание натурального логарифма; R_i, R_j — радиусы частиц сорта i и j ; κ — обратный дебаевский радиус, определяемый соотношением

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon k T} \sum_i n_i z_i^2, \quad (3)$$

n_i — концентрация ионов сорта i в растворе, z_i — их заряд.

Если для стабилизации частиц используют не электростатические, а стерические силы, обусловленные наличием адсорбционных слоев полимеров или поверхностно-активных веществ, то взаимодействие между частицами достаточно хорошо описывается потенциалом отталкивания плотных монослоев в хорошем растворителе³²

$$E_{st} = \frac{100 R \delta_s^2}{(r - 2R) \pi \sigma_{th}^3} k T \exp \left[\frac{-\pi(r - 2R)}{\delta_s} \right], \quad (4)$$

где δ_s — толщина монослоя, σ_{th} — площадь, приходящаяся на одну молекулу в монослой.

При рассмотрении взаимодействия между частицами необходимо принимать во внимание два потенциала — притяжения и отталкивания, которые представляют собой комбинации приведенных выше выражений. Для упрощения численных расчетов часто используют более примитивные модельные потенциалы, например потенциал в форме прямоугольной ямы

$$\frac{U(r)}{kT} = \begin{cases} \infty & \text{при } r < 2R \\ -\frac{E_0}{kT} & \text{при } 2R < r < (1 + \delta_w)2R \\ 0 & \text{при } r > (1 + \delta_w)2R, \end{cases} \quad (5)$$

где E_0 и δ_w — глубина и ширина потенциальной ямы соответственно; потенциал липких сфер

$$\frac{U(r)}{kT} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \begin{cases} \infty & \text{при } r < 2R \\ \ln \left(\frac{12\psi\Delta}{2R + \Delta} \right) & \text{при } 2R < r < (1 + \Delta)2R, \\ 0 & \text{при } r > (1 + \Delta)2R, \end{cases} \quad (6)$$

где ψ — параметр, определяющий энергию адгезии, Δ — переменный параметр; потенциал Леннард-Джонса (показатели степени которого иногда выбирают достаточно произвольно)

$$U(r) = 4E_{LD} \left[\left(\frac{\delta_{LD}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{LD}}{r} \right)^6 \right], \quad (7)$$

где E_{LD} и δ_{LD} — энергетический и пространственный параметры соответственно.

Приведенные выше потенциалы можно использовать для расчета различных характеристик коллоидной дисперсии — осмотического давления и второго вириального коэффициента, растворимости частиц, фазовой диаграммы и т.д. Путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных можно³³ не только оценить параметры того или иного потенциала, но и определить, какой из них наиболее подходит для описания конкретной коллоидной дисперсии. Если

дополнить определение термодинамических характеристик измерениями структурного фактора, то удастся восстановить парный потенциал взаимодействия частиц даже для полидисперсных коллоидных систем.³⁴

2. Простые системы

Получение коллоидных кристаллов достаточно большого размера и с высокой степенью кристалличности в лабораторных условиях стало возможным³⁵ после разработки методов синтеза практически монодисперсных коллоидных частиц. Первоначально коллоидные кристаллы высокого качества формировали из латексных частиц, электрическую стабилизацию которых усиливали за счет деионизации водной дисперсионной среды. Частицы в данной среде взаимодействуют через экранированный кулоновский потенциал (2), который в силу большой величины радиуса Дебая приводит к их заметному отталкиванию на больших расстояниях, так что переход в кристаллическое состояние происходит при значениях объемной доли таких частиц < 0.01 . При этом формируются как гранецентрированные (ГЦК), так и объемно-центрированные кубические (ОЦК) кристаллы.^{36, 37} Значительно позже упорядоченные структуры были получены^{38, 39} из стерически стабилизированных коллоидных частиц. Стерическая стабилизация обеспечивала сильное отталкивание частиц на малых расстояниях, и переход коллоидной дисперсии из жидкого в кристаллическое состояние проходил уже при объемной доле частиц ≈ 0.5 ; при этом, как правило, формировалась ГЦК-структура. В дальнейшем интерес к коллоидным кристаллам сместился в сторону изучения более сложных систем и фазовых переходов в них.

Коллоидные системы, как отмечалось выше, могут служить моделями для изучения поведения атомарных и молекулярных систем. Коллоиды обладают очевидными достоинствами: их параметры — размер, форма и потенциал взаимодействия частиц могут быть достаточно просто измерены и изменены. Поддаются определению и регулированию и свойства среды, в которой диспергированы коллоидные частицы. В соответствии с этим наблюдается большое разнообразие фазовых состояний коллоидных систем: газообразное, жидкоподобное (включая стеклообразное), кристаллическое. Авторами работы⁴⁰ было предсказано даже существование в однокомпонентной коллоидной системе квазикристаллической структуры, обычно наблюдающейся в некоторых бинарных и тройных металлических сплавах. Она формируется при достаточно высоком осмотическом давлении в определенном интервале концентраций и представляет собой икосаэдрический квазикристалл.

Для описания многообразия фазового поведения коллоидных систем предложены разные модели,^{41, 42} предсказывающие в том числе и наличие стеклообразного состояния коллоидной жидкости.⁴³ Эти модели используют для решения различных задач, связанных с анализом фазовых переходов в коллоидных дисперсиях.^{44, 45}

Стерически стабилизированные коллоидные частицы при определенных условиях ведут себя как твердые сферы.³⁹ Для усиления сходства с твердыми сферами частицы покрывают тонким адсорбционным слоем полимера и диспергируют в среде, имеющей с частицами одинаковый показатель преломления, что уменьшает ван-дер-ваальсово взаимодействие. В этих системах наблюдали не только переход типа отвердевания, но и переход типа стеклования³⁹ при объемной доле частиц, составляющей ~ 0.58 . При более высоких концентрациях частиц гомогенную нуклеацию кристаллов не наблюдали; диффузионное смещение частиц на большие расстояния подавлялось, что было выявлено по виду корреляционной функции флуктуаций концентрации частиц.⁴⁶ При гетерогенной нуклеации в этих же условиях вырастали круп-

ные коллоидные кристаллы пластинчатой формы. Это указывает на то, что стеклообразное состояние не является термодинамически устойчивым, а существует вследствие неспособности однородной концентрированной коллоидной жидкости перейти в кристаллическое состояние; для реализации данного перехода частицы должны диффундировать на большие расстояния. Существование стеклообразных коллоидных систем было подтверждено в работе⁴⁷, в которой также показано, что уравнение состояния жидкости твердых сфер содержит разрывы, указывающие на наличие неявных фазовых переходов. Этот результат проверен в исследовании⁴⁸, где было показано, что более крупные, чем наблюдаемые в работе⁴⁷, твердые сферы всегда закристаллизовывались при их объемной доле 0.63–0.64. Данные значения близки к объемной доле твердых сфер в случайной плотной упаковке, равной 0.644. Для установления предельной объемной доли частиц, при которой еще идет кристаллизация дисперсии твердых сфер, были проведены⁴⁹ специальные эксперименты с частицами полиметилметакрилата размером 1.03 мкм, стабилизированными поли(12-гидроксистеариновой) кислотой. Они показали, что при объемной доле частиц 0.63 кристаллизация все еще происходит за обозримое время; при объемной доле частиц 0.64 образования кристаллов уже не наблюдали.

В случае наночастиц открывается еще одна возможность регулирования параметров коллоидной системы. Размер наночастиц сопоставим с толщиной стабилизирующей их оболочки, и, как показывают эксперименты, структура коллоидных кристаллов зависит от отношения длины цепи L молекул лигандной оболочки к радиусу частиц. Для насыщенных линейных углеводородов длина цепи (в нанометрах) связана с числом мономерных звеньев (n) соотношением

$$L = 0.154 + 0.1265n, \quad (8)$$

поэтому фактически можно получать частицы с заранее заданным отношением L/R . При малых значениях этого отношения образуется структура с ГЦК-решеткой, при больших — структура с ОЦК-упаковкой частиц. По-видимому, это связано с тем, что для твердых сфер предпочтительной является именно ГЦК-решетка,⁵⁰ а ОЦК-решетка формируется,⁵¹ когда в потенциале взаимодействия частиц имеется отталкивательный член типа потенциала Юкавы или вклад, убывающий как r^{-n} , где $n < 6$. Механизм формирования упорядоченных структур с ОЦК-решеткой из стерически стабилизированных наночастиц пока не понятен, поскольку отталкивательный потенциал для них является слишком короткодействующим. В работе³⁴ при изменении размера наночастиц золота, стабилизированных додекантиолом или октантиолом, наблюдали переход ГЦК-решетки в ОЦК-решетку при $L/R = 0.59$ и 0.60 соответственно. Отметим, что эти значения отличаются от полученного⁵² для полимерных мицелл, но близки к найденному⁵¹ для электростатически стабилизированных коллоидов. В предположении леннард-джонсовского взаимодействия между наночастицами расчет³⁴ изменения свободной энергии при перестройке ГЦК-решетки в ОЦК-решетку показал, что этому переходу соответствует значение $L/R = 0.65$ для наночастиц, стабилизированных додекантиолом.

3. Кулоновские системы

Дисперсии заряженных коллоидных частиц ведут себя подобно жидкому металлу. Такие частицы можно рассматривать как ионы, а коионы и противоионы раствора — как электроны. Данная аналогия не является полной, поскольку размер коллоидных частиц может в тысячу раз превышать размер ионов в жидком металле. При смешивании коллоидных частиц двух разных размеров ситуация заметно усложняется по сравнению с однокомпонентными системами,

поскольку появляются два параметра, от которых зависит структура коллоидной дисперсии, — отношение диаметров частиц и доля частиц данного сорта в смеси.

Экспериментально установлено, что если диаметры частиц близки, то при любом соотношении компонентов в смеси формируется однородный кристаллический твердый раствор. Твердый раствор характеризуется конечным модулем сдвига и брэгговской дифракционной картиной, сходной с картиной, получаемой для неупорядоченных сплавов замещения. При заметном различии размеров частиц бинарной смеси система находится либо в стеклообразном, либо в кристаллическом состоянии в зависимости от времени, предоставленного ей для достижения равновесия. Так, найдено,⁵³ что дисперсия смеси частиц латекса полистирола размерами 110 и 54.5 нм представляет собой неупорядоченное твердое тело, характеризующееся конечным модулем сдвига, для которого не наблюдается брэгговская картина дифракции, если объемная доля частиц неосновной фракции превышает 5%. В то же время кристаллическая структура образуется практически всегда, если объемная доля неосновной фракции меньше 5%.

Неупорядоченные фазы формируются и в дисперсиях смеси частиц более крупных размеров. Так, показано,⁵⁴ что неупорядоченная фаза формируется в системе частиц размером 5 и 7 мкм, если объемная доля более крупных частиц составляет от 10 до 90%. В указанных экспериментах неупорядоченная структура существовала в течение небольшого времени наблюдения. При достаточно длительной выдержке коллоидного раствора формируется кристаллическая структура, типичная для интерметаллических соединений. Однако переход в кристаллическое состояние может длиться больше года.⁵³ Были идентифицированы^{55, 56} четыре различные интерметаллические структуры (типа NaZn_{13} , AlB_2 , CaCu_5 , MgCu_2) для бинарной смеси сфер, размер которых изменялся от 200 до 800 нм. Тип кристаллической структуры зависит от соотношения диаметров частиц, численного значения их долей и полной концентрации частиц. Процесс достижения равновесия в этих системах очень длительный и может продолжаться несколько лет.

Таким образом, равновесие в коллоидных системах не всегда устанавливается за обозримое время. Поэтому в реальных экспериментах, как правило, наблюдают метастабильные структуры. Вследствие этого в литературе достаточно часто обсуждается стеклообразное состояние коллоидных дисперсий, а не формирование упорядоченных структур типа интерметаллических соединений. Область стеклообразного состояния коллоида может быть формально определена теоретически по равновесной фазовой диаграмме как область, отвечающая существованию интерметаллического сплава.⁵⁷

Расчет термодинамических параметров коллоидных кристаллов может быть проведен достаточно просто. Например, при описании взаимодействия между частицами парным потенциалом (2) свободная энергия бинарной системы F выражается следующим образом:

$$F = \frac{1}{2N} \sum_{ij} \left\langle \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{ij}} \left(\frac{e^{\kappa R_i}}{1 + \kappa R_i} \right) \left(\frac{e^{\kappa R_j}}{1 + \kappa R_j} \right) e^{-\kappa r_{ij}} \right\rangle + E_k - TS, \quad (9)$$

где $N = N_1 + N_2$ — полное число частиц в системе; угловые скобки означают усреднение по каноническому ансамблю, и суммирование идет по узлам решетки коллоидного кристалла; E_k — кинетическая энергия частиц, а энтропия S может быть рассчитана на основе известного соотношения⁵⁸

$$S = 3k \sum_{i=1}^2 x_i \left(1 - \ln \frac{\theta_i}{T} \right), \quad (10)$$

где $x_i = N_i/N$, $\theta_i = 2\pi\hbar\omega_i/k$ — температура Эйнштейна,⁵⁸ определенная в предположении, что частицы первого и вто-

рого сорта колеблются в кристалле с собственными частотами ω_i .

Еще одним примером электростатически стабилизированных коллоидных систем, в которых могут формироваться упорядоченные структуры, является так называемая пылевая плазма, интерес к изучению которой возник в последнее десятилетие. Пылевая плазма — это низкотемпературная плазма, содержащая мезоскопические частицы (размером от сотых долей микрометра до нескольких десятков микрометров). Она образуется при плазменном травлении и напылении, в продуктах горения, существует вблизи космических объектов. Большие частицы приобретают в плазме достаточно большой заряд (до $10^5 e$ на 1 частицу), который обуславливает их сильное и дальнodelствующее отталкивание. В результате частицы формируют структуры, подобные наблюдаемым в жидкостях и в твердых телах.^{59–63} В отличие от коллоидных систем, механизм образования упорядоченных структур в пылевой плазме до конца не выяснен. В пылевой плазме помимо равновесных сил действуют силы, обусловленные неравномерностью системы. Например, неоднородные поля температуры приводят к появлению термофоретических сил,^{64,65} которые по величине сопоставимы⁶⁶ с электрическими силами, действующими на частицы. Термофоретические силы в значительной мере определяют условия образования, форму и строение плазменных пылевых структур. Предложены их разные модели,^{67,68} основанные главным образом на неравновесном состоянии пылевой плазмы. Хотя эти модели предсказывают параметры кристаллов, близкие к наблюдаемым в реальных экспериментах, они иногда содержат неоправданные допущения, что и позволяет считать эту проблему еще не решенной. Вместе с тем при численном моделировании пылевой плазмы обычно предполагают наличие между частицами только экранированного кулоновского взаимодействия типа (2), и даже при таком ограниченном наборе параметров взаимодействия удается предсказать⁶⁹ существование в плазме разнообразных структур.

4. Смеси стericески стабилизированных частиц

Смеси стericески взаимодействующих коллоидных частиц разной геометрии характеризуются большим разнообразием фазовых состояний и служат хорошо определенными моделями для изучения широкого круга явлений. Смеси могут быть приготовлены таким образом, что основной вклад будет давать взаимодействие частиц как твердых тел, т.е. в термодинамике системы основную роль будут играть энтропийные эффекты. В литературе большое внимание уделяется системам, полученным добавлением различных компонентов к монодисперсным твердым сферам. В качестве второго компонента используют сферы меньшего размера,⁷⁰ глобулярные неадсорбирующиеся полимеры⁷¹ или стержнеобразные коллоидные частицы.⁷² В большинстве случаев добавку рассматривают как некий агент, влияющий на взаимодействие между частицами. Такие добавки обычно вызывают притяжение между частицами, обусловленное наличием «истощенных слоев». Взаимодействие по этому механизму объясняется довольно просто. Мы рассмотрим его на примере неадсорбирующихся полимеров, которые чаще всего используют для регулирования взаимодействия коллоидных частиц.

Полимерные молекулы находятся от поверхности коллоидной частицы на расстоянии порядка радиуса инерции. Приповерхностную область, в которой отсутствуют полимерные молекулы (точнее, центры масс макромолекул), называют истощенным слоем. При сближении коллоидных частиц их истощенные зоны перекрываются, и объем, доступный для полимерных молекул, уменьшается. В результате

возникает избыточное внешнее давление на частицы, по действию эквивалентное силе притяжения.

Имеется большое число работ, посвященных исследованию поведения смесей коллоидных частиц и полимеров (см., например,⁷³), в которых рассмотрены соответствующие теоретические модели.⁷⁴ Фазовые диаграммы, построенные по экспериментальным данным, показывают наличие переходов типа газ–жидкость, газ–твердое тело и жидкость–твердое тело. Отмечен также переход системы в неравновесное стеклообразное состояние.⁷⁵

Взаимодействие, обусловленное наличием истощенных слоев, присуще не только смесям коллоидных частиц и полимеров, но и смесям коллоидных сфер разного размера, а также смесям сфер и стержнеобразных частиц. Потенциал взаимодействия больших сфер, погруженных в среду, содержащую малые сферы, приближенно может быть описан выражением⁷⁶

$$U(h) = -3kT\phi \frac{R}{\sigma} \left(1 - \frac{h}{\sigma}\right)^2, \quad (11)$$

где h — расстояние между поверхностями больших сфер, ϕ — объемная доля малых сфер, R — радиус больших сфер, σ — диаметр малых сфер. Для случая сфер радиуса R и стержней длиной L и диаметром D потенциал сил истощения имеет вид

$$U_r(h) = -\frac{3}{2}kT\phi \frac{L R}{D D} \left(1 - \frac{h}{L}\right)^3. \quad (12)$$

Видно, что стержнеобразные частицы будут более эффективно «стягивать» крупные сферы. Это подтверждается и в реальных экспериментах. В работе⁷⁷ построена фазовая диаграмма смеси коллоидных сфер и стержней на основе простых статистических соображений. Результаты экспериментов, проведенных со смесями сфер из кремнезема размером 370 нм и частиц бёмита длиной 230 нм и диаметром 9 нм, показали хорошее согласие с расчетной фазовой диаграммой, охватывающей переходы газ–жидкость, газ–твердое тело и жидкость–твердое тело. Более того, авторы наблюдали двухстадийный фазовый переход: после агрегации частиц в твердые сферические кластеры протекал более медленный процесс формирования из них упорядоченной структуры. В этом случае можно провести аналогию с фазовыми переходами в смесях твердых сфер разного диаметра.⁷⁸ Авторы статьи⁷⁷ отметили, что они не смогли охватить все фазовые состояния исследованной ими системы, поскольку для коллоидной дисперсии стержней должен наблюдаться еще и ориентационный фазовый переход.⁷⁹ Для смесей сфер и стержней термодинамические расчеты следует проводить на микроскопическом уровне,⁸⁰ поскольку в таких системах важную роль играют многочастичные взаимодействия. Расчеты подобного рода уже появились.^{81,82}

В заключение этого раздела отметим, что помимо строго упорядоченных структур в коллоидных системах могут наблюдаться и жидкокристаллические фазы. Они формируются в дисперсиях стержнеобразных или пластинчатых частиц при повышении их концентрации. Переход изотропная фаза–нематическая фаза с ростом концентрации частиц был объяснен Онзагером на основе энтропийных соображений.⁸³ Онзагер рассмотрел наблюдавшийся Ленгмюром⁸⁴ фазовый переход в дисперсиях пластинчатых частиц глины. В дальнейшем переход изотропная фаза–нематическая фаза наблюдали для многих коллоидных систем, однако практически во всех случаях исследователи имели дело со стержнеобразными частицами (см., например,^{85–88}). Лишь недавно⁸⁹ были получены новые пластинчатые частицы (гиббсит, $\text{Al}(\text{OH})_3$, толщина частиц 20 нм, диаметр 170 нм), для которых наблюдали переход изотропная фаза–нематическая

фаза (причем такой переход имел место даже в сильно полидисперсных системах).⁹⁰ В случае полидисперсных систем наблюдали расслоение дисперсии на две зоны, в одной из которых формируется изотропная фаза, а в другой — нематическая. Относительное расположение фаз по вертикали (в поле сил тяжести) определяется составом дисперсии. Экспериментальные данные качественно согласуются с результатами численного моделирования,⁹¹ из которых следует, что изотропная и нематическая фазы сосуществуют при следующих условиях:

$$n_i D^3 \cong 3.8,$$

$$n_n D^3 \cong 3.9,$$

$$\frac{PD^3}{kT} \cong 32,$$

где n_i , n_n — концентрации частиц в изотропной и нематической фазах соответственно, D — диаметр частиц, P — осмотическое давление.

Отметим, что способствовать формированию упорядоченных структур (коллоидных и жидких кристаллов) может и матрица (среда), в которой диспергированы частицы, при этом сама матрица может представлять собой термотропный⁹² или лиотропный^{93–96} жидкий кристалл.

5. Неравновесные процессы

В последнее время акцент в исследованиях коллоидных кристаллов сместился в сторону изучения кинетики фазовых переходов. Так, в работе⁹⁷ проанализировано влияние толщины стабилизирующей оболочки на скорость формирования коллоидного кристалла. Эксперименты были выполнены с частицами кремнезема размером ≈ 170 нм, в качестве стабилизаторов использовали различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), что позволило изменять толщину адсорбционного слоя от 2 до 50 нм. Коллоидные кристаллы формировались при центрифугировании дисперсий. С ростом толщины стабилизирующего слоя скорость кристаллизации резко возрастала. Это можно объяснить уменьшением работы образования зародыша кристалла. При введении в систему неадсорбирующегося полимера скорость кристаллизации также сильно изменялась. За счет существования истощенных слоев притяжение между частицами усиливалось, что способствовало более быстрому образованию коллоидных кристаллов.

Количественно кинетика роста коллоидных кристаллов была изучена в работах^{98,99} для электростатически стабилизированных частиц. Установлено, что в этом случае скорость роста подчиняется классическому закону Вильсона–Френкеля

$$v^* = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right), \quad (13)$$

где $v^* = v/v_\infty$ — относительная скорость роста, v_∞ — скорость роста при бесконечном пересыщении $\Delta\mu = \infty$, а $\Delta\mu$ можно выразить через разность химических потенциалов жидкой и твердой фаз коллоидной дисперсии при заданных давлении p и температуре T

$$\Delta\mu = \mu_f(p, T) - \mu_s(p, T).$$

Теоретические оценки кинетики роста кристаллов приведены в работе¹⁰⁰. Расчеты были выполнены в предположении, что частицы взаимодействуют через потенциал Юкавы (см. уравнение (2)). Полученные кривые сосуществования фаз хорошо согласуются с экспериментальными данными и результатами численного моделирования (см.¹⁰¹).

С учетом упорядоченности частиц можно достаточно просто провести расчеты и неравновесных макрохарактеристик коллоидных кристаллов. Это продемонстрировано в работе¹⁰² на примере расчета вязкости коллоидных кристаллов. Вязкость была определена путем численного решения системы гидродинамических уравнений с использованием метода отражений в предположении, что несущая жидкость является ньютоновской. Расчеты выполнены для кубических решеток (простой, ОЦК и ГЦК). В случае кубических решеток вязкость зависит от двух параметров, и тензор вязкости имеет следующий вид (суммирование по повторяющимся индексам не проводится):

$$(\eta_c)_{ijkl} = \frac{1}{2}\eta(1 + \beta)\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}\right) + \eta(\alpha - \beta)\left(\delta_{ij}\delta_{kl} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}\right).$$

При небольших значениях объемной доли (φ) частиц коэффициенты α и β могут быть представлены в виде рядов

$$\alpha = \frac{5}{2}\varphi\left[1 + A_\alpha\varphi + B_\alpha\varphi^{5/3} + O(\varphi^{10/3})\right]^{-1},$$

$$\beta = \frac{5}{2}\varphi\left[1 + A_\beta\varphi + B_\beta\varphi^{5/3} + O(\varphi^{10/3})\right]^{-1}.$$

Параметры A_α , B_α и A_β , B_β приведены в табл. 1.

При высоких значениях φ зависимость вязкости от объемной доли частиц носит иной характер. Коэффициенты α и β могут быть аппроксимированы следующими выражениями:

для простой кубической решетки

$$\alpha = \frac{3}{16}\pi\chi^{-1} + \frac{27}{80}\ln\chi^{-1} + C_\alpha + D_\alpha\chi\ln\chi^{-1} + O(\chi),$$

$$\beta = \frac{1}{4}\pi\ln\chi^{-1} + C_\beta + D_\beta\chi\ln\chi^{-1} + O(\chi);$$

для ОЦК-решетки

$$\alpha = \frac{1}{4}\sqrt{3}\pi\ln\chi^{-1} + C_\alpha + D_\alpha\chi\ln\chi^{-1} + O(\chi),$$

$$\beta = \frac{1}{8}\sqrt{3}\pi\ln\chi^{-1} + \frac{37}{120}\sqrt{3}\pi\ln\chi^{-1} + C_\beta + D_\beta\chi\ln\chi^{-1} + O(\chi);$$

для ГЦК-решетки

$$\alpha = \frac{3}{32}\sqrt{2}\pi\ln\chi^{-1} + \frac{87}{160}\sqrt{2}\pi\ln\chi^{-1} + C_\alpha + D_\alpha\chi\ln\chi^{-1} + O(\chi),$$

$$\beta = \frac{3}{16}\sqrt{2}\pi\ln\chi^{-1} + \frac{47}{80}\sqrt{2}\pi\ln\chi^{-1} + C_\beta + D_\beta\chi\ln\chi^{-1} + O(\chi),$$

где

$$\chi = 1 - \left(\frac{\varphi}{\varphi_c}\right)^{1/3},$$

Таблица 1. Параметры, определяющие вязкость коллоидного кристалла при низких концентрациях частиц.

$-A_\alpha$	B_α	A_β	B_β
<i>Простая кубическая решетка</i>			
3.78699	3.42673	0.85800	−2.286
<i>ОЦК-решетка</i>			
0.14079	−1.07874	−1.57281	0.71916
<i>ГЦК-решетка</i>			
−0.23611	−0.82315	−1.50926	0.54877

Таблица 2. Параметры, определяющие вязкость коллоидного кристалла при высоких концентрациях частиц.

$-C_\alpha$	D_α	$-C_\beta$	D_β
<i>Простая кубическая решетка</i>			
2.85	–1.3	0.604	–0.30
<i>ОЦК-решетка</i>			
1.83	–12.0	7.5	6.0
<i>ГЦК-решетка</i>			
9.54	14.0	7.4	–9.0

φ_c — объемная доля частиц, отвечающая плотной упаковке сфер. Значения постоянных приведены в табл. 2.

Полученные зависимости вязкости от плотности упаковки сферических частиц достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

III. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях

1. Твердые подложки

Наночастицы обладают удивительной способностью к самоорганизации в упорядоченные структуры как в объеме дисперсии,^{4, 103} так и на межфазных поверхностях.⁴ Упорядоченные слои наночастиц обладают уникальными оптическими, электрическими, магнитными и каталитическими свойствами.^{104, 105} На основе хорошо упорядоченных коллоидных структур в последнее время пытаются создать оптоэлектронные устройства,¹⁰⁶ фотонные материалы,¹⁰⁷ биосенсоры¹⁰⁸ и носители памяти нового поколения. Использование наночастиц позволяет существенно ускорить процесс создания наноустройств по сравнению, например, с электронно-лучевой литографией (методы ионно-лучевой и рентгеновской литографии обычно требуют громоздкого оборудования). Наноструктурированные поверхности необходимы также при изучении взаимодействия клеток с поверхностями.

В зависимости от характера взаимодействия между частицами (электростатические, капиллярные, ван-дер-Ваальсовы силы, биоспецифическое распознавание) и поставленной цели, используют разные методы конструирования упорядоченных ансамблей из наночастиц. При этом создают как двумерные, так и трехмерные^{24, 109, 110} упорядоченные ансамбли частиц, мезопористые структуры и агрегаты частиц специфической формы. Свойства полученных систем зависят от характеристик частиц (размера, формы, состава) и строения ансамблей (межчастичного расстояния, иерархии структур и т.д.).

Наиболее простой метод формирования упорядоченных структур из наночастиц состоит (см., например,¹¹¹) в испарении нанесенной на подложку капли дисперсии наночастиц, что приводит к упорядочению их пространственной организации за счет капиллярных эффектов. В первых экспериментах двумерные коллоидные нанокристаллы были получены при испарении нанесенной на подложку капли дисперсии, содержащей лиофобные частицы. Таким образом были получены ГЦК-кристаллы из наночастиц CdSe (см.¹¹⁰) и микро-частиц полистирола (см.¹¹²).

Коллоидный кристалл формируется в две стадии.¹¹³ На первой стадии из сфер за счет действия капиллярных сил образуются зародыши. Затем в процессе испарения жидкости из пленки на периферии капли идет подача к зародышам новой фазы растворителя и сфер. На формирование коллоид-

ного кристалла влияют угол наклона подложки и скорость испарения растворителя. Наклон подложки необходим, чтобы процесс нуклеации начался на верхнем крае капли и рост кристалла распространялся вниз по подложке. Деформация капли определяет предельный угол наклона подложки: он связан с гистерезисом краевого угла, при этом капиллярные силы компенсируют силу гравитации. Изменяя угол наклона, можно варьировать параметры выращенных кристаллов.

Другой важный параметр — скорость испарения дисперсионной среды. В общем случае, чем ниже скорость испарения, тем более крупные коллоидные кристаллы формируются. Влияние скорости испарения детально изучено в работе¹¹⁴. С помощью метода видеомикроскопии было показано, что частица, присоединившаяся к краю кристалла, некоторое время сохраняет подвижность, так что свежесформированные «микрорекристаллы» перестраиваются и переориентируются при встраивании в более крупный кристалл. Быстрое испарение уменьшает время перестройки, что приводит к формированию поликристаллов. Большое значение имеет и природа подложки. Например, наличие на поверхности подложки из стекла гидроксильных групп способствует росту кристаллов большего размера из отрицательно заряженных коллоидных частиц, так как отталкивание от поверхности повышает их подвижность. Для положительно заряженных частиц в этом случае рост кристаллов заметно подавляется. Наконец, важную роль играет концентрация дисперсии. Зная размер капли, можно оценить концентрацию, при которой на подложке сформируется монослой частиц. Однако в реальных экспериментах всегда наблюдается формирование многослойных кристаллов по периметру капли. Это связано с тем, что испарение капли более интенсивно идет именно на ее периферии и конвективные потоки дисперсионной среды способствуют выносу туда частиц. Поэтому для создания монослоя концентрация частиц должна быть выше расчетной.

Метод испарения капли благодаря простоте не утратил привлекательности и в настоящее время.^{115, 116} Этим методом были получены коллоидные кристаллы из наночастиц оксидов,¹¹⁷ сульфидов,¹¹⁸ благородных металлов^{115, 116, 119, 120} и полимеров,¹²¹ причем удалось вырастить двумерные коллоидные кристаллы практически микрометрового размера.¹¹⁶ Методы, разработанные для формирования упорядоченных ансамблей металлических и полупроводниковых частиц, применимы и к магнитным наночастицам.^{111, 122–125} Было отмечено,^{119, 126} что, в отличие от сфер микрометрового размера, самоорганизация наноразмерных частиц определяется не только энтропийным фактором. Важную роль играют взаимодействия частиц между собой и с подложкой, а также природа молекул, стабилизирующих и связывающих наночастицы.¹²⁷

В методе испарения капли самоорганизация частиц происходит на мезоскопическом уровне: в процессе испарения крупных капель формируются кольцевые структуры,^{128, 129} наличие которых можно достаточно просто объяснить¹²⁹ при рассмотрении гидродинамики процесса. Отметим, что применение более сложных методов формирования упорядоченных слоев наночастиц иногда приводит^{130, 131} и к усложнению структурной организации на мезоскопическом уровне.

На нанометровом уровне степень упорядоченности осажденных наночастиц достаточно сильно зависит от их среднего размера, поскольку более крупные частицы обычно характеризуются меньшей полидисперсностью¹³² и поэтому легче образуют упорядоченные структуры. Упорядоченные структуры из частиц размером менее 2 нм встречаются редко. В двумерных образцах с «большими» частицами наблюдается¹³³ ориентация атомных решеток наночастиц друг относительно друга, однако в трехмерных системах

такой упорядоченности, как правило, уже нет. Вместе с тем даже классическая схема создания упорядоченных ансамблей методом испарения капли дисперсии в определенных условиях позволяет получать коллоидные кристаллы высокого качества из частиц разного размера. Это было продемонстрировано на примере стабилизированных алкиламинами наночастиц золота, размер которых изменялся от 1.8 до 8 нм (см.¹³⁴). С помощью электронной микроскопии была показана высокая степень упорядоченности наночастиц в коллоидных кристаллах, причем определенную ориентацию имели и атомные решетки наночастиц. Упорядоченные структуры наблюдали как для больших, так и для малых частиц, организованных в двумерные и трехмерные ансамбли.

Эти данные свидетельствуют о том, что закономерности самоорганизации частиц в упорядоченные структуры до конца не выяснены. Поэтому изучают влияние различных факторов на свойства кристаллов, формирующихся из наночастиц. Так, в работе¹³⁵ исследовано влияние температуры и начальной концентрации частиц на нуклеацию и рост трехмерных структур из наночастиц серебра размером 5 нм, стабилизированных додекантиолом. Были использованы разные варианты нанесения дисперсии частиц на подложку. Во всех случаях с хорошей воспроизводимостью формировались трехмерные кристаллические структуры. Среднее расстояние между монослоями сфер соответствовало ГЦК-решетке или плотной гексагональной упаковке. Как и в случае монослоев, по мере повышения температуры размер областей с упорядоченной структурой уменьшался. Это можно объяснить тем, что при более быстром испарении растворителя при повышенных температурах время формирования кристалла сокращается, и частицы не успевают выстроиться в упорядоченные ансамбли на протяженных участках. Как следствие, формируются поликристаллы с мелким зерном, что в принципе соответствует закономерностям, наблюдаемым для обычных кристаллических веществ.

Метод испарения капли, однако, не всегда дает воспроизводимые результаты и не позволяет получать упорядоченные структуры большой площади, которые необходимы при создании биосенсоров, биоматериалов и катализаторов. Наноструктуры большой площади необходимы также при создании функциональных биоактивных поверхностей. Известно, что структура поверхности на нанометровом уровне существенно влияет на ее взаимодействие с клетками и учитывается при создании имплантантов.¹³⁶

Применяют различные методы регулирования взаимодействия наночастиц с подложкой.^{137–142} Прежде всего используют способность молекул ПАВ к самоорганизации на подложке¹⁴³ и проводят модифицирование подложек¹⁴⁰ монослоями ПАВ различной плотности, что сказывается на структурной организации осаждаемых слоев наночастиц. В определенных случаях на подложку наносят^{141, 142} монослои молекул, содержащих концевые группы NH_2 , CN , SH , характеризующиеся высоким сродством к металлическим частицам, причем используют и дендримерные молекулы.¹⁴¹

Частицы покрывают бифункциональными молекулами,^{137–139} связывающими их с поверхностью, что позволяет частицам самоорганизовываться на поверхности подложки¹³⁸ подобно молекулам ПАВ. Этим методом из наночастиц можно получать достаточно прочные структуры. Однако его применимость ограничена необходимостью формирования сильных связей используемых молекул как с частицей, так и с подложкой.

На ранних этапах изучения самоорганизации существовали определенные проблемы с формированием трехмерных коллоидных кристаллов,^{110, 144} хотя они иногда образовывались и просто при испарении капель дисперсии.¹³⁵ Для

усиления эффекта самоорганизации наночастиц в трехмерные кристаллы используют электрохимическое осаждение частиц,¹⁴⁵ а также модифицирование их поверхности.^{144, 146, 147} В последнее время стало ясно, что для этой цели следует использовать специальные приемы, выбор которых зависит от природы наночастиц. Так, для создания упорядоченных ансамблей из наночастиц золота используют два основных метода. В соответствии с первым наночастицы золота связывают дитиолами, которые концевыми SH -группами присоединяются к двум разным частицам. Изменяя длину алкильной цепи дитиола, можно варьировать постоянную формирующейся решетки наночастиц.^{148–153} В соответствии со вторым методом упорядоченные ансамбли наночастиц получают из однотипно функционализированных наночастиц золота, используя связывающий агент. При этом частицы объединяются по механизму реакции антиген–антитело¹⁵⁴ или по механизму связывания молекул ДНК,¹⁵⁵ водородного связывания,¹⁵⁶ комплексообразования.¹⁵⁷ Последний метод особенно часто используют для формирования гибридных органо-неорганических композитов.¹⁵⁸ Сравнительное исследование двух методов проведено авторами статьи¹⁵⁹, которые объединяли наночастицы золота в ансамбли с помощью алкандитиолов и меркаптоанилина. В последнем случае для контролируемой связи между NH_2 -группами в раствор добавляли сукцинилхлорид. Установлено, что при использовании дитиолов на подложке формируется менее совершенная гексагональная решетка из наночастиц, чем в случае меркаптоанилина. Это можно объяснить более быстрым объединением наночастиц в агрегаты в случае дитиолов.

К настоящему времени методы создания трехмерных решеток хорошо разработаны, и речь идет уже о целенаправленном регулировании структуры трехмерных кристаллов с целью придания им определенных электрофизических и других характеристик.^{160, 161} Начаты исследования и закономерностей формирования упорядоченных структур в трехмерных ансамблях полидисперсных частиц.

Неоднократно отмечалось, что в случае монодисперсных систем наночастицы формируют кубические решетки. В бимодальном ансамбле частиц на подложке возможно либо разделение компонентов, либо формирование упорядоченного бинарного «сплава»,^{162, 163} причем упорядоченные структуры в бинарных смесях наблюдали и для двумерных систем.¹⁶⁴ Обычно предполагают, что формирование упорядоченных ансамблей в случае полидисперсных систем невозможно. Однако в численных экспериментах¹⁶⁵ было показано, что при определенной «иерархической» полидисперсности образуются так называемые фигуры Аполлона, когда мелкие частицы заполняют пустоты, формирующиеся при контакте крупных частиц (рис. 2). Более сложные струк-

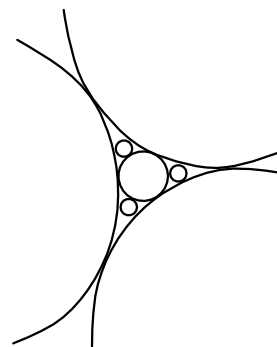


Рис. 2. Упорядоченный ансамбль полидисперсных частиц, формирующий фигуру Аполлона.

туры из полидисперсных наночастиц наблюдали в экспериментах:¹⁶⁶ частицы укладывались в упорядоченные структуры сообразно их размеру, и переходы между областями, отвечающими частицам разного размера, были плавными и бездефектными. Исследовали формирование структур в ансамблях коллоидных сфер с контролируемой полидисперсностью. Размеры частиц лежали в диапазоне от 5 до 50 нм. Ансамбль наночастиц формировали специальным образом, чтобы обеспечить гауссово распределение частиц по размерам с полидисперсностью 30%. Частицы диспергировали в органическом растворителе, и каплю дисперсии наносили на твердую подложку. Наблюдения показали, что после испарения растворителя остаются крупные агрегаты, в центральной части которых находятся крупные частицы, а на периферии — мелкие. В агрегатах частицы также упорядочены (рис. 3). Формирование подобных структур, названных авторами «кластерами Зенона», объяснено величиной вандер-ваальсова взаимодействия частиц, а также особенностями течения жидкости в испаряющейся капле.

Теоретических работ, посвященных изучению процессов самоорганизации наночастиц на подложках, мало. При моделировании¹⁶⁷ осаждения частиц на твердые подложки рассматривались особенности структурной организации на

подложках наночастиц, формирующихся при электрохимическом осаждении.²⁹ В численном моделировании была воспроизведена ситуация, соответствующая присоединению частиц к поверхности посредством бифункциональных молекул, и изучено влияние полидисперсности на упорядоченность монослоя частиц.^{168, 169} Исследования показали, что от длины связывающей молекулы зависит структура слоя частиц, которая может соответствовать жидкости, гексатической фазе или двумерному кристаллу. Отметим, что теоретически фазовый переход типа жидкость — твердое тело в двумерной системе твердых дисков был обнаружен давно,¹⁷⁰ а в последнее время значительное внимание стали уделять вопросу существования гексатической фазы как промежуточной между жидкостью и кристаллом;¹⁷¹ подробнее этот вопрос мы обсудим ниже. Изучение влияния полидисперсности на двумерные фазовые переходы показало,^{169, 172, 173} что в случае полидисперсных частиц фазовый переход жидкость — кристалл сдвигается в сторону больших степеней заполнения и существует предельная степень полидисперсности, начиная с которой фазовый переход не реализуется. При достаточно высокой степени полидисперсности гексатическая фаза не формируется.¹⁶⁹

В численных экспериментах исследовали также особенности осаждения полидисперсных наночастиц на подложки при случайной последовательной адсорбции,¹⁷⁴ а также различные варианты упаковки частиц в монослой при заданной их объемной доле.¹⁷⁵

2. Несферические частицы

Структурная организация несферических частиц на подложках соответствует описанной в работах^{88, 176} и наблюдавшейся авторами исследований^{177–179} для объемных систем. В «двумерном» случае фазовое поведение также диктуется условием максимума энтропии. Разрабатываются разнообразные приемы создания двумерных упорядоченных структур из несферических наночастиц. Так, было показано,¹⁸⁰ что выращивание нанокристаллов кремния из расплава в зазоре между пластинками из SiO_2 позволяет получить их упорядоченные ансамбли, причем имеет место также взаимная ориентация и атомных решеток нанокристаллов.

Стержнеобразные наночастицы селенида кадмия можно осадить так, что их главная ось будет направлена по нормали к поверхности, а в плоскости подложки частицы будут иметь гексагональную упаковку.¹⁸¹ Такой способ упаковки наночастиц придает кристаллу необычные оптические свойства. Можно получить упорядоченные ансамбли стержнеобразных частиц и методом испарения капли, что продемонстрировано на примере частиц золота длиной 55 нм и диаметром 12 нм.¹⁸² Получены не только трансляционно-симметричные, но и ориентационно-симметричные слои частиц. По данным метода дифракции рентгеновских лучей, на масштабах порядка 500 нм для наностержней характерна примерно одинаковая кристаллографическая ориентация, а именно ~ 200 стержней имеют одну и ту же кристаллографическую ориентацию (либо $[110]$, либо $[100]$). Это можно объяснить тем, что у наностержней есть грани $\{110\}$ и $\{100\}$, по которым происходит контакт.

Формирование упорядоченных структур приписано капиллярным силам, причем при нормальной относительно поверхности ориентации стержней силы, действующие вдоль стержней, больше сил, действующих поперек (для сферических частиц латеральные капиллярные силы пропорциональны квадрату радиуса частиц).¹⁸³ Это, а также давление, поджимающее монослой частиц,¹⁸⁴ и определяет упаковку наностержней.

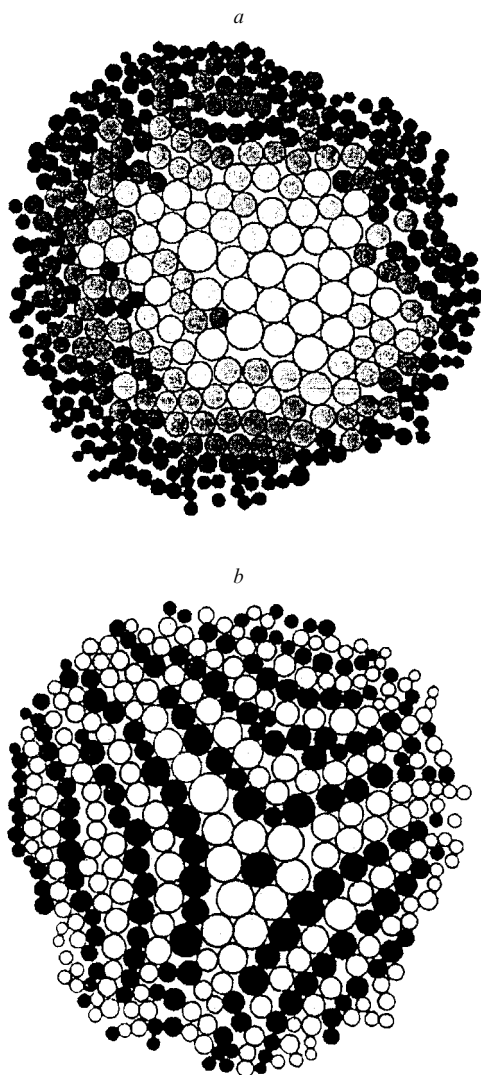


Рис. 3. Упорядоченное расположение полидисперсных частиц.¹⁶⁶ *a* — эксперимент, *b* — модель.

3. Влияние внешних полей

Самоорганизации частиц, в первую очередь магнитных, могут способствовать внешние поля. Большинство работ в этой области посвящено изучению однодоменных частиц и их ансамблей, однако существует значительный разброс данных по магнитным свойствам ансамблей наночастиц. Одна из возможных причин расхождений состоит в неоднородности исследованных ансамблей. Поэтому в последнее время возрос интерес^{122, 123} к синтезу упорядоченных ансамблей магнитных частиц. Отметим, что при создании упорядоченных ансамблей из наночастиц, способных к интенсивному взаимодействию с внешними полями, формируются структуры, свойства которых изменяются под влиянием внешнего воздействия, сами же структуры обычно схожи с наблюдаемыми для «инертных» частиц.

В отличие от частиц золота, серебра, сульфидов, получить самоорганизованные трехмерные упорядоченные кристаллы из магнитных частиц кобальта не удалось.¹⁸⁵ Как правило, формировались бесструктурные многослойные ансамбли, что можно объяснить наличием магнитного взаимодействия между наночастицами. Однако при наложении на систему магнитного поля, направленного перпендикулярно подложке, происходило формирование двумерных структур¹⁸⁶ с гексагональной упаковкой магнитных наночастиц кобальта, которые проявляли коллективные магнитные свойства. В настоящее время продолжается поиск оптимальных способов формирования упорядоченных ансамблей магнитных частиц.^{187–189} Магнитное поле может быть использовано как для предварительного фракционирования наночастиц, так и для управления процессами их самоорганизации. Так, при испарении капли дисперсии, содержащей нанокристаллиты ферро- или суперпарамагнитного кобальта, на различных подложках в поле напряженностью < 1 Тл образовывались двумерные коллоидные кристаллы. Повышение напряженности поля до 6 Тл приводило к формированию трехмерных кристаллов. Характер структур не зависел от размера наночастиц кобальта, но изменялся при изменении направления магнитного поля. В определенных ситуациях при наложении поля наблюдали¹⁸⁵ частичное упорядочение наночастиц, которые образовывали ансамбли изолированных агрегатов (точек) или лабиринтные структуры. Магнитные свойства пленок наночастиц отличаются от магнитных свойств дисперсий или объемных материалов, и это открывает для полученных структур перспективы практического использования.

Осаждение наночастиц кобальта размером 8 нм из капли дисперсии на подложку из высокоориентированного пиролитического графита при различной ориентации внешнего магнитного поля было осуществлено авторами работы¹⁹⁰. В поле, направленном перпендикулярно подложке, при испарении дисперсионной среды из наночастиц формировалась гексагональная структура. При ориентации поля вдоль поверхности подложки происходило образование параллельных «нитей» из наночастиц, расположенных примерно эквидистантно. Период решетки и ширина нитей зависели от напряженности магнитного поля и уменьшались с ее ростом. Толщина «нитей» составляла ≈ 2 мкм. Отметим, что примерно такой же размер имели и «точки» в узлах гексагональной решетки, формирующейся при осаждении наночастиц в поле, направленном перпендикулярно подложке.

Один из возможных методов создания упорядоченных коллоидных структур состоит в воздействии на коллоидную систему стоячих электромагнитных волн, полученных при интерференции лазерных лучей.¹⁹¹ Коллоидные частицы, находящиеся в поле стоячей электромагнитной волны, можно считать находящимися в потенциале

$$V_e(r) = -\frac{1}{2}\chi_p E^2(r),$$

где χ_p — поляризуемость частицы, $E(r)$ — напряженность электромагнитного поля в данной точке. Варьируя интерференционную картину, можно изменять и формируемую из коллоидных частиц структуру. При достаточно сильных внешних электромагнитных полях наблюдали ряд нелинейных эффектов. Например, сжимаемая электромагнитной волной коллоидная жидкость претерпевала фазовый переход — происходила ее кристаллизация.¹⁹² Созданные с помощью лазерного излучения структуры часто используют для изучения динамики коллоидных частиц: по дифракции зондирующего луча находят скорость размытия структуры, что позволяет определить динамические характеристики коллоидных дисперсий.

Для формирования двумерных и трехмерных коллоидных структур было использовано внешнее механическое поле.¹⁹³ На подложке из стекла, покрытого тонким слоем полиметилметакрилата, создавали полосатую или прямоугольную систему канавок. Пластинку погружали в коллоидный раствор сфер полиметилметакрилата, стабилизированных 12-гидроксистеариновой кислотой. Затем в систему вводили неадсорбирующийся полимер, который поджимал (по механизму истощенных слоев) частицы к поверхности «гофрированной» подложки. В результате из частиц на подложке формировались упорядоченные структуры. Размер частиц был как меньше, так и больше расстояния между канавками, и в зависимости от размера частиц структуры имели разную симметрию — от линейной до гексагональной. В последнем случае при нанесении многих слоев частиц удалось получить ГЦК-кристалл.

4. Поверхность раздела жидкость – газ

Рассмотренные выше основные методы получения упорядоченных ансамблей наночастиц — испарения капли и самоорганизации за счет модифицирования наночастиц бифункциональными молекулами — обладают определенными недостатками. Результаты первого метода плохо воспроизводятся, а для реализации второго метода необходима достаточно сильная связь частиц с подложкой. В обоих случаях упорядоченные структуры получают только из частиц, имеющих определенные лигандные оболочки. Химическая активность частиц, перенос электронов между ними, способность частиц участвовать в разнообразных физико-химических процессах зависят от природы лигандной оболочки. Например, электропроводность наночастиц золота, стабилизированных тиолатами, может быть существенно повышена при замене алкантиольных лигандов на бифункциональные молекулы типа молекулярных проволок. Перенос электронов зависит также от характера химических связей между лигандной оболочкой и металлической сердцевиной (в случае тиолатов — это связь между золотом и серой). Установлено,¹⁹⁴ что одни тиолатные лиганды, используемые при получении металлических наночастиц, могут быть легко замещены другими, что открывает широкие возможности для варьирования функциональных свойств наночастиц и их ансамблей (удивительно, но лиганды проявляют подвижность на поверхности частиц). В этой связи можно говорить о формировании нового направления, названного «настраиваемой» химией. Для его развития необходима разработка методов создания упорядоченных слоев наночастиц, слабо зависящих от природы лигандной оболочки. Этому требованию удовлетворяет метод Ленгмюра – Блоджетт.

По-видимому, впервые для этой цели метод Ленгмюра – Блоджетт был привлечен авторами работ^{195, 196}. Для форми-

рования самоорганизованных слоев из полимерных наночастиц было предложено использовать капиллярные силы, которые связаны с наличием мениска между частицами и являются силами притяжения, а потому могут способствовать самоорганизации наночастиц в кристаллы.

За счет капиллярных сил по методу Ленгмюра–Блоджетт упорядоченные монослои частиц могут быть сформированы и на вертикальных поверхностях: при извлечении пластинки из коллоидного раствора и испарении растворителя на ней формируются упорядоченные структуры из частиц. Этот метод пригоден для частиц размером < 400 нм, поскольку более крупные частицы будут оседать под действием силы тяжести быстрее, чем растворитель успеет испариться. Однако седimentация может быть подавлена, например, при наложении на мениск градиента температуры, вызывающего конвективное движение жидкости, препятствующее седimentации частиц.¹⁹⁷

Гидрофобизованные наночастицы также могут быть организованы на поверхности раздела воздух–вода и собраны в многослойные структуры с использованием стандартной техники Ленгмюра–Блоджетт. Организация таких частиц на межфазной поверхности возможна и в отсутствие упорядочивающего влияния ленгмюровских монослоев ПАВ, а сама гидрофобизация может быть осуществлена в процессе получения частиц в органической среде.¹⁹⁸ Таким методом получены упорядоченные ансамбли наночастиц различных металлов и оксидов,^{199–208} а также биметаллических частиц.²⁰⁹ Авторами последней работы биметаллические наночастицы были получены непосредственно в субфазе и затем, после специальной обработки, всплывали на поверхность. Методом Ленгмюра–Блоджетт могут быть сформированы и гетероколлоидные слои.^{210, 211}

При использовании метода Ленгмюра–Блоджетт размер частиц можно варьировать от нескольких нанометров до нескольких десятков и даже сотен нанометров. Для стабилизации наночастиц используют множество соединений.²¹² На поверхности жидкой фазы наночастицы формируют разнообразие структур.²¹³ При высоких давлениях монослоя, как правило, наблюдается гексагональная структура, сохраняющаяся при переносе монослоя на твердые подложки. Степень упорядоченности частиц существенно зависит от типа использованного стабилизатора. В случае заряженных частиц на характер их упаковки влияет pH раствора. В определенных условиях формируются проволоочные структуры.^{214, 215} Изотермы сжатия монослоев наночастиц, как правило, не отражают каких-либо структурных особенностей (см., например, работы^{216, 217}, в которых варьировали и размер частиц, и молекулярные параметры использованных стабилизаторов), хотя и имеют гистерезис, ширина петли которого зависит от скорости сжатия–расширения.

При использовании метода Ленгмюра–Блоджетт также возникает проблема получения протяженных упорядоченных структур. При сжатии монослоя наночастиц, как и при сжатии монослоев ПАВ, формируется доменная структура, при этом частицы упорядочены только в доменах. Указанная проблема была частично решена в работе²¹⁸. Упорядоченные структуры достаточно большого размера были получены за счет агрегации частиц, вызванной повышением температуры системы. При повышении температуры на поверхности жидкости развиваются конвективные потоки, смещающие частицы в область растущего двумерного кристалла. Интенсивная конвекция и капиллярные волны способствуют быстрому выходу дефектов из растущего кристалла, в результате упорядочение структуры распространяется на большую площадь.

Выше отмечалось, что упорядоченные структуры могут быть перенесены с поверхности жидкости на твердую подложку без заметного нарушения двумерной кристалличес-

ности. Однако формируемые ансамбли наночастиц нестабильны, особенно при перенесении монослоев при достаточно низких поверхностных давлениях. Это связано со слабым взаимодействием частиц между собой и с подложкой. Поэтому необходимо искать способы повышения прочности монослоев наночастиц. Один из них состоит в модифицировании уже сформированных слоев.²¹⁹ Однако более эффективен метод получения прочных монослоев с использованием техники Ленгмюра–Блоджетт из наночастиц, связанных бифункциональными молекулами,^{220, 221} например дитиолами (напомним, что дитиолы используют¹⁴⁷ для формирования трехмерных упорядоченных структур). Связывая наночастицы химически, можно получить достаточно прочные ансамбли. Так, стабилизированные алкантиолами ($C_6–C_{12}$) наночастицы могут быть прочно связаны арилдитиолами при достаточно высоких давлениях монослоя.^{220, 221} Для формирования двумерных структур наночастицы и твердый дитиол просто приводили в контакт на поверхности воды. Наночастицы связывались за счет реакции обмена дитиола с тиолом, образующим защитный слой на поверхности частиц. Исследования, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показали, что частицы формируют двумерные слои с гексагональной структурой. Расстояние между частицами определялось длиной молекулы связывающего агента (дитиола) и практически не зависело от длины стабилизирующих молекул.

Если не требуется сохранения упорядоченности частиц в плоскости слоя, то метод Ленгмюра–Блоджетт сильно упрощается и в то же время позволяет получать слоистые структуры из наночастиц²²² с расстоянием между слоями, определяемым толщиной лигандной оболочки. Степень совершенства таких слоистых структур достаточно высока, о чем свидетельствуют данные дифракции рентгеновских лучей.

Использование метода Ленгмюра–Блоджетт в случае магнитных частиц связано с определенными трудностями, и попытки применить его для частиц оксида железа, покрытых слоями жирных кислот, привели к получению неоднородных пленок^{223, 224} (в этих работах были сформированы и многослойные пленки феррочастиц).[‡] В работе²²⁵ описана процедура получения двумерных ансамблей частиц магнетита Fe_3O_4 и феррита кобальта $CoFe_2O_4$, стабилизированных олеиновой кислотой. Частицы имели достаточно широкое распределение по размерам; их фракционировали, выделяя узкие фракции в диапазоне размеров 2–10 нм с разбросом 10–20%. Дисперсии частиц в октане или гептане наносили на поверхность воды, при температуре 80°C растворитель испарялся. Степень упорядоченности формируемой структуры зависела от размера частиц: более крупные частицы (6 нм) организовывались в упорядоченные «кристаллы», а мелкие (2 нм) образовывали неупорядоченные структуры. Размер упорядоченных областей достигал нескольких микрометров.

Метод Ленгмюра–Блоджетт можно использовать и в случае неферрических частиц, при этом структуры упорядоченных областей более разнообразны. Методом самоорганизации были получены трехмерные структуры из анизотропных частиц $BaCrO_4$,²²⁶ $FeOOH$,²²⁷ $CdSe$,¹⁸¹ стабилизированных олеиновой кислотой, и наностержней золота¹⁸² и серебра.²²⁸ При формировании структур из стержней $BaCrO_4$ длиной 20 нм и диаметром 5 нм с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии прослежено влияние на организацию частиц давления монослоя.²²⁹ При малых давлениях наблюдали изотропные агрегаты частиц в виде «плотов». По мере повышения давления «плоты» начинали формировать двумерные нематическую, затем смекти-

[‡] Это несколько неожиданный результат, если иметь в виду определенный успех, достигнутый для частиц золота.

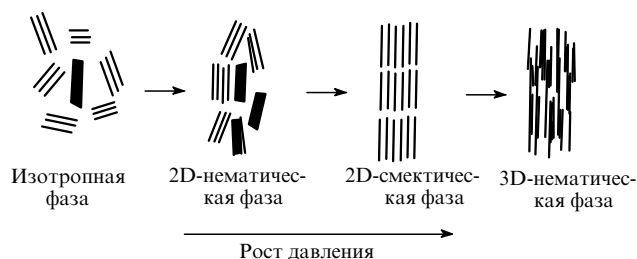


Рис. 4. Перестройка структуры монослоя стержнеобразных частиц при повышении поверхностного давления.²²⁹

ческую фазу и, наконец, трехмерную нематическую фазу (рис. 4). Такое изменение структурной организации соответствует схеме Онзагера, согласно которой упорядочение обеспечивает повышение энтропии за счет уменьшения объема, приходящегося на одну частицу.

5. Поверхность раздела жидкость – жидкость

Поверхность раздела жидкость – жидкость также может служить зоной самоорганизации частиц. Еще в работе²³⁰ было продемонстрировано, что жидкоподобные пленки коллоидного серебра могут быть получены на границе органической (дихлорметан) и водной фаз. Однако такие жидкоподобные пленки — непроводящие.²³¹ В дальнейшем аналогичные пленки были сформированы²³² из наночастиц золота, стабилизированных электростатически и с помощью ПАВ. Доказана²³³ возможность формирования и упорядоченных структур наночастиц на поверхности раздела жидкость – жидкость.

Иммобилизацию наночастиц золота на границе органической и водной фаз можно осуществить введением в органическую фазу ароматических молекул типа бензола или антрацена, которые прочно связываются с поверхностью частиц.²³² В случае, например, антрацена формирующаяся на поверхности раздела жидкость – жидкость пленка из наночастиц представляет собой высокоэластичную мембрану. Пленки могут быть перенесены на твердую подложку путем простого испарения контактирующих растворителей. Детальное исследование механизма формирования таких пленок показало,²³⁴ что молекулы бензола и антрацена прочно связываются частицами золота за счет π -взаимодействия с катионами золота, присутствующими на поверхности наночастиц, при этом упорядоченные структуры образуются на достаточно больших площадях.

Упорядоченные слои из наночастиц на границе двух несмешивающихся жидкостей могут быть сформированы и путем химического восстановления непосредственно на межфазной поверхности. Так, в результате реакции на границе водного раствора карбоната кадмия и раствора дисульфида углерода в четыреххлористом углероде были получены²³⁵ многослойные пленки из наночастиц сульфида кадмия размером от 1.8 до 3.9 нм.

Термодинамические свойства монослоев частиц исследованы на примере монослоев из частиц латекса полистирола размером 2.6 мкм на поверхности раздела октан – водный раствор ПАВ.²³⁶ В данной системе в определенных случаях на межфазной поверхности формируются упорядоченные монослои частиц, имеющие поликристаллическую структуру и гексагональную упаковку. Изотерма сжатия монослоя не имела особенностей. Как оказалось, давление разрушения монослоя совпадало с межфазным натяжением на границе указанных жидкостей в отсутствие частиц. Разрушение монослоя происходило путем его изгиба, а не за счет переноса

частиц в ту или иную фазу. Такой же изгиб монослоя, а не выход частиц в контактирующие фазы, наблюдали²³⁷ для ленгмюровских монослоев отрицательно заряженных латексных частиц размером от 0.2 до 2.6 мкм на поверхностях раздела воздух – вода и октан – вода. Структура монослоя на поверхности воды чувствительна к концентрации электролита: при низких концентрациях электролита формировался упорядоченный ансамбль гексагонально упакованных наночастиц; при повышении концентрации происходила агрегация частиц с образованием неупорядоченной структуры. На границе фаз октан – вода при низких поверхностных давлениях сначала формировалась гексагональная упаковка, а при повышенных давлениях — ромбоэдрическая, при этом концентрация электролита слабо влияла на степень упорядоченности монослоя.

6. Послойное нанесение наночастиц

Метод послойной сборки, разработанный²³⁸ как альтернатива методу Ленгмюра – Блоджетт, состоит в последовательном погружении подложки в дисперсию частиц и в раствор противоположно заряженного полимера или ПАВ. Для создания полислоев из наночастиц он был впервые применен авторами работы²³⁹, которые получили стабильные ультратонкие пленки из чередующихся слоев полиэлектролита и полупроводниковых частиц. Пленки были более устойчивы, чем формируемые по методу Ленгмюра – Блоджетт. Важное преимущество метода послойной сборки состоит в том, что пленки можно наносить на подложки любого размера и геометрии. Однако, как и в методе Ленгмюра – Блоджетт, трудно регулировать взаимодействие между частицами.

Методом послойного нанесения могут быть получены разнообразные структуры.^{240, 241} Для «идеальных» пленок, сформированных этим методом, поглощение в видимой и УФ-области спектра растет линейно с их толщиной, а это означает, что все слои частиц имеют одинаковую плотность упаковки. Высокое качество (постоянство периода) пленок, полученных послойным нанесением, иллюстрирует рис. 5, на котором представлена зависимость интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от угла падения.

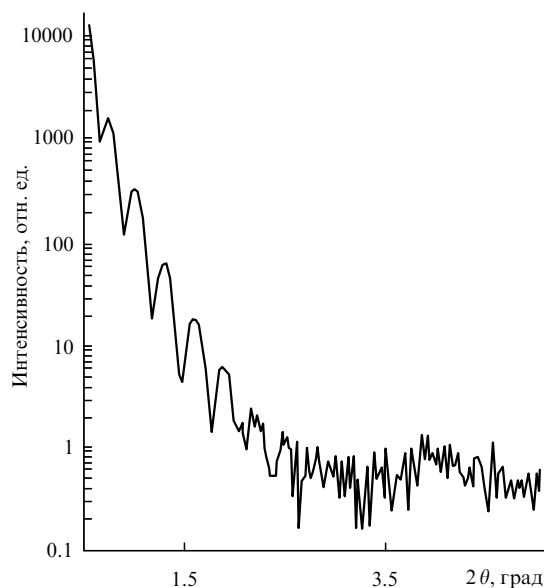


Рис. 5. Изменение интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей на полислоях частиц, полученных методом послойного нанесения.²⁴¹

При сильных электростатическом и дисперсионном взаимодействиях наночастиц нанесение слоя полимера лишь слабо возмущает структуру ансамбля. Неподвижность частиц позволяет создавать сильно неоднородные пленки путем нанесения разных бислоев полимер–частица в определенной последовательности. Изменяя порядок расположения слоев, можно придавать пленкам определенные функциональные свойства. Одно из преимуществ метода послойного нанесения состоит в возможности создания структур, неоднородных по разным направлениям. Так, получены градиентные композитные пленки из наночастиц CdTe, размер которых увеличивался по мере утолщения пленок.²⁴² Такие пленки исключительно перспективны как элементы фотодетекторов, биполярных транзисторов и других высокоскоростных электронных устройств. Они характеризуются необычным поведением при инъекции и транспорте зарядов и могут служить ловушками света. При использовании обычных методов создания таких пленок, основанных на молекулярно-лучевой эпитаксии или усиленном плазмой химическом осаждении паров, необходимы значительные ухищрения (см., например,^{243, 244}). В указанной выше работе²⁴² для создания градиентных пленок использовали частицы четырех типов с размером от 2 до 6 нм, имеющие полосы люминесценции в диапазонах 495–505, 530–545, 570–585 и 605–620 нм, т.е. от красной до зеленой, что обеспечило широкополосный спектр люминесценции. Отметим, что методом послойного нанесения можно получать упорядоченные слои наночастиц с заданным градиентом их концентрации и в плоскости монослоя.²⁴⁵

7. Биосистемы и полимеры

Одно из направлений развития методов синтеза коллоидных нанокристаллов состоит в стабилизации наночастиц молекулами, которые имеют центры, способные к связыванию. Центры служат «указателями» мест, к которым должны присоединяться другие наночастицы. При смешивании наночастицы одной дисперсии соединяются по этим центрам с частицами другой дисперсии. Таким образом можно создать требуемую архитектуру коллоидного кристалла. В связи с этим значительное внимание стали уделять формированию агрегатов из наночастиц, между которыми проявляется биоспецифическое взаимодействие.^{153, 154, 246–251} Интерес к исследованиям таких объектов обусловлен также и тем, что открываются широкие возможности их применения как в микроэлектронике, так и в биологии.

Стратегия использования биомолекул основана на их способности взаимодействовать с нанокристаллами, имеющими активные центры разного рода. При введении в систему таких соединений происходит распознавание центров и формирование определенной архитектуры из нанокристаллов. При этом можно получать копии ансамбля наночастиц. Так, в работе²⁵² для этого предложено использовать наночастицы золота, покрытые адслоем биотина (точнее, аналогом биотина, содержащим серу). При введении в раствор стрептавидина, связывающего биотин, происходит агрегация наночастиц золота (рис. 6). Частицы в агрегатах разделены зазором, соответствующим длине связи молекул биотина и стрептавидина. В дифракционной картине наблюдается несколько максимумов, что свидетельствует о наличии определенного порядка в расположении частиц в агрегатах.

Способ получения наночастиц золота, стабилизированных хемосорбированным монослоем производного додекантиола и дибензо-24-краун-8, описан в работе²⁵³. Такие наночастицы способны распознавать в растворе катионы дибензиламмония и присоединять их с формированием оболочки из псевдоротахсана. Поэтому при введении бис(добен-

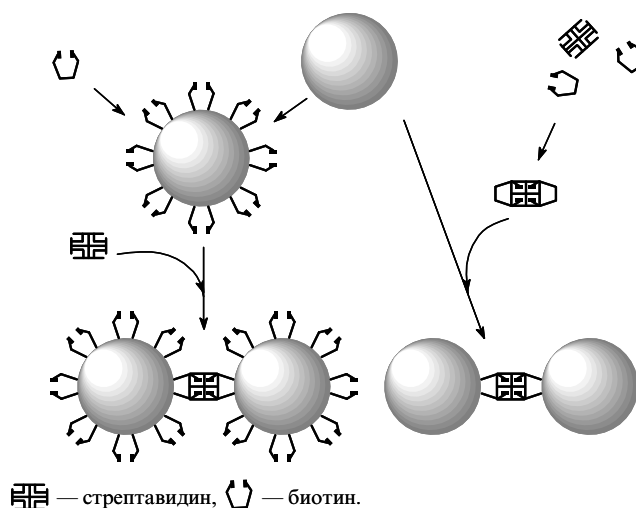


Рис. 6. Схемы формирования связи между наночастицами с участием молекул стрептавидина.²⁵²

зиламмония) в дисперсию стабилизированных частиц золота агрегация происходит за счет объединения молекул псевдоротахсана. Такой подход был использован для изучения закономерностей агрегации наночастиц золота и серебра.²⁵⁴

Аналогичную схему использовали для получения упорядоченных моно- и полислоевых структур на подложках и агрегатов в объеме раствора с помощью белков,²⁵⁵ органических молекул^{256–259} и полиэлектролитов.²⁶⁰ Особенно интересно использование для связывания частиц молекул ДНК, поскольку это позволяет программировать расстояние между частицами, периодичность их расположения и состав агрегатов путем выбора определенной аминокислотной последовательности в ДНК.^{246, 261–263} При использовании ДНК можно также влиять на оптические характеристики и температуру плавления агрегатов частиц. Изучение этих эффектов позволит шире использовать агрегаты наночастиц как элементы биосенсоров. Примером могут служить работы^{246, 261, 264, 265}, в которых развит новый метод детектирования ДНК с помощью наночастиц-зондов, функционализированных олигонуклеотидами. Метод основан на использовании двух разных олигонуклеотидов, являющихся комплементарными ДНК. При встрече таких зондов с ДНК и образовании агрегатов цвет дисперсии меняется с красного на пурпурный. Изменение цвета вызвано взаимодействием плазмонов в частицах, объединенных в агрегаты.^{262, 266, 267}

Этот подход отличается повышенной селективностью по сравнению с другими методами гибридизации ДНК. Повышенная селективность связана с хорошо определенной точкой плавления материала, полученного из функционализированных олигонуклеотидами наночастиц золота, связанных молекулами ДНК. В работе²⁶⁸ исследованы переходы плавления в коллоидных кристаллах разного размера, сформированных на подложках из кремнезема. Кристаллы были получены из наночастиц золота размером 13 нм, функционализированных различными нуклеотидами. Были созданы структуры, содержащие разное число слоев. При повышении температуры происходило разрушение структуры адслоев, связанное с плавлением нуклеотидов, при этом температура плавления зависела от числа нанесенных слоев частиц. Процесс разрушения был обратим по температуре, резкость перехода зависела от числа нанесенных слоев, а область перехода оказалась примерно в три раза уже, чем в случае

плавления нуклеотидов в отсутствие частиц. Такое сужение, возможно, обусловлено коллективным эффектом.

Предложено^{269, 270} использовать биосистемы в качестве подложек для создания упорядоченных коллоидных ансамблей. Например, авторы работы²⁶⁹ физически или химически осаждали латексные частицы на гигантскую липидную везикулу. Одиночная осажденная частица деформировала поверхность везикулы и занимала положение, отвечающее наибольшей кривизне этой поверхности. Такое поведение легко предсказать, учитывая затраты энергии на деформацию везикулы. При осаждении многих частиц взаимодействие между ними определяется силами притяжения, также связанными с деформацией везикулы. Они вызывают агрегацию частиц, которые формируют квазидвумерную гексагональную структуру.

Схема создания упорядоченных структур, основанная на использовании естественной двумерной кристалличности бактериородопсина, предложена в работе²⁷⁰. Этот белок формирует *in vivo* и *in vitro* самоорганизованные упорядоченные структуры, называемые «пурпурными мембранами». Кристалл белка используют в качестве своеобразного шаблона для создания упорядоченных структур из наночастиц.

IV. Использование шаблонов

1. Метод шаблонов

В последнее время интенсивно разрабатываются методы, позволяющие увеличить масштаб структурной организации неорганических материалов. Существует несколько разных способов увеличения масштаба, на который распространяется структурная организация создаваемых ансамблей. Один из них состоит в предварительном создании «строительных блоков». Данную схему построения организованных материалов предложено²⁷¹ называть «нанотектоникой». Различные схемы реализации нанотектоники с участием биоматериалов рассмотрены в статье²¹⁷. При разработке таких структур идет в значительной мере подражание биологическим системам (Biomimetic Materials Chemistry). Создание иерархически упорядоченных структур представляет интерес для катализа, материаловедения и развития методов разделения. Подражание биосистемам позволило достичь определенных успехов в создании неорганических материалов с заданными формой, ориентацией молекул и полиморфной структурой кристаллов,²⁷² а также разработать методы синтеза структур достаточно сложной формы²⁷³ и высокоупорядоченных гибридных ансамблей,^{274, 275} которые напоминают иерархические структуры, встречающиеся в природе.²⁷⁶ Однако эти структуры пока представляют в основном теоретический интерес. Для практических целей более приемлемы «классические» шаблоны, в первую очередь — шаблоны из микро- и наносфер.

Шаблоны из наносфер используют в литографии (см. ниже), а также для получения композиционных материалов с упорядоченной структурой или пористых металлов с системой упорядоченных пор. Пористые металлы необходимы для многих практических целей — создания фильтров, катализаторов, разного рода носителей, теплообменников, топливных элементов, электролитических ячеек, тепловых экранов и гасителей вибрации. Во многих случаях требуются пористые металлы с очень высокой удельной поверхностью, получить которые обычными методами — спеканием порошков, производством проволок, вспениванием и т.д. — довольно сложно. Решить эту проблему позволяет метод коллоидных шаблонов.^{277–286} Сначала создают упорядоченную структуру из сферических частиц, а затем пространство между частицами заполняют требуемым материалом, в

частности металлом. Поскольку исходные сферы обычно находятся в контакте, удастся провести их полное травление, так что образуется система упорядоченных сферических пустот (так называемые обратные опалы). При размере пор в несколько сотен нанометров таким образом получают материалы, обладающие высокой удельной поверхностью, в которых поры трехмерно упорядочены. Система пор является открытой и обладает уникальными транспортными свойствами; эти материалы представляют интерес и для фотоники²⁸⁷ (см. ниже).

Технология получения таких материалов базируется на разных методах. Например, при получении пористых структур из Ni, Cu, Ag, Au, Pt были использованы²⁸⁰ метод химического восстановления и коллоидные кристаллы из кремнезема как шаблоны, а нанокристаллы металла — как катализаторы. Для формирования «обратных» коллоидных кристаллов из золота в пространство между крупными частицами вводили наночастицы золота.²⁷⁷ Привлекали также метод электрохимического восстановления металлов. Для получения трехмерных пористых кристаллов использовали метод термического разложения солей металлов (Ni, Co, Fe).²⁷⁹ Шаблоны удаляют разными способами, причем свойства получаемого материала существенно зависят от метода их синтеза.

Этот же подход использовали и для формирования упорядоченных структур из металлических частиц.²⁸⁸ Для этого была получена пористая матрица из неметаллического материала (например, оксида), которую заполняли металлом, а затем стравливали матрицу. Предложенную схему можно использовать для создания упорядоченных структур не только из металлов и сплавов, но и из полупроводниковых материалов (см., например,^{289, 290}).

Другими широко используемыми шаблонами являются пористые мембраны, а также ансамбли углеродных нанотрубок. В этом случае образуются либо частицы неправильной формы, распределенные в тонких каналах, либо наностержни.^{291–293} Можно получить также ансамбли, достаточно сложные по составу и строению. Таким способом были синтезированы композиционные нанопроволоки из полимера и сульфида кадмия,²⁹⁴ разного рода нанотрубки,^{295–297} в том числе заполненные металлом^{297, 298} (в последнее время таким объектам уделяют значительное внимание, см. обзор²⁹⁹).

В качестве шаблонов для получения наностержней чаще всего используют слои анодного пористого оксида алюминия. Диаметр пор этих шаблонов изменяется в широких пределах — от 5 до 300 нм, длина > 100 мкм, поры характеризуются хорошей прямолинейностью. Методы создания шаблонов из оксида алюминия хорошо отработаны.^{300, 301} Шаблоны из оксида алюминия позволяют получать композиционные материалы с нанопроволоками различного типа.^{302–308} При этом, используя дополнительные приемы,³⁰⁸ можно заполнить практически все поры на глубину до 100 мкм (обычно заполняется только 10–20% объема пор). Данные рентгеноструктурного анализа показали, что формирующиеся в матрицах нанопроволоки имеют кристаллическую структуру, а их диаметр контролируется размером пор. Для получения ансамблей металлических нанопроволок был использован³⁰⁹ также мезопористый кремнезем SBA-15.

Для получения упорядоченных ансамблей из наночастиц металлов стали применять³¹⁰ мезопористые кремнеземы, обладающие упорядоченной структурой пор — MCM-41 (гексагональная структура) и MCM-48 (кубическая структура). Кремнезем пропитывают раствором соли соответствующего металла, и при термической обработке в порах образуются наночастицы металла, которые при повышенной температуре собираются на внешней поверхности кремне-

зема, формируя упорядоченную решетку, структура которой воспроизводит двумерную структуру пор кремнезема.

Упорядоченные ансамбли наночастиц можно получить также восстановлением металла в «мицеллах» блок-сополимеров, которые сами могут быть хорошо пространственно организованы. В работе³¹¹ рассмотрен способ получения наночастиц золота в сополимере стирола и 4-винилпиридина под действием лазерного излучения. Результаты экспериментального и теоретического исследования химического метода получения наночастиц сульфида свинца в пленках того же микрорасслоенного блок-сополимера приведены в статье³¹². Анализ работ по синтезу и свойствам наночастиц различной природы в полимерных матрицах посвящен обзор³¹³.

Близкими к блок-сополимерным являются матрицы из гелей смесей полиэлектролита, ПАВ³¹⁴ и кремнийорганического полимера,^{315,316} в которых методом химического восстановления получены упорядоченные ансамбли наночастиц золота и платины. Варьируя параметры микросетки геля, можно достаточно легко изменять размер частиц и их пространственное распределение.

2. Нанолитографические методы

Помимо формирования коллоидных кристаллов значительный интерес представляет создание из коллоидных ансамблей упорядоченных «рисунков» большого размера. Для создания таких «рисунков» используют разные методы — литографию,³¹⁷ микроконтактную печать,³¹⁸ самоорганизацию с участием полимеров,³¹⁹ бидентатные молекулы,^{320,321} процессы испарения^{322–324} или селективного смачивания.^{325,326} Методы литографии позволяют получить структуры с заданными геометрией распределения, размером и формой первичных элементов. Используют электронно-лучевую,³²⁷ рентгеновскую,³²⁸ ионно-лучевую литографию,³²⁹ но наиболее широко применяют фотолитографию, с помощью которой, однако, нельзя формировать структуры с элементами размером меньше половины длины волны видимого излучения. Только использование УФ-лазеров³³⁰ и голографической интерферометрии³³¹ позволяет «спуститься» ниже 300 нм. Методы электронной, ионной и рентгеновской литографии охватывают нанометровый диапазон, однако они пока не могут быть широко использованы на практике. С определенными трудностями встречаются и при формировании упорядоченных структур путем гетероэпитаксии металлов³³² и полупроводников.³³³

В работе³³⁴ в качестве литографической маски предложено применять упорядоченные ансамбли коллоидных частиц. Этот метод в дальнейшем использовали многие исследователи. Его возможности были существенно расширены авторами работ^{335–338}, которые показали, что упорядоченные ансамбли наносфер позволяют заметно упростить процедуру получения и разнообразить формируемые наноструктуры, если использовать два слоя коллоидных частиц. Этим методом можно получать наноструктуры из разных материалов на различных подложках, причем, как показывают данные атомно-силовой микроскопии, тип образующейся структуры может быть легко предсказан на основе геометрических соображений. Метод позволяет легко варьировать размер частиц и тем самым изменять их оптические свойства.³³⁹

Комбинированный метод предложен в работах^{340,341}. Для создания «рисунков» из упорядоченных нанокристаллов золота был использован электронный пучок. Сначала методом испарения капли формировали организованный ансамбль частиц золота на подложке из нитрида кремния. Затем монослой частиц подвергали действию электронного

пучка, разрушающего их лигандную оболочку. Это приводило к более прочному закреплению частиц на подложке на участке, прорисованном электронным пучком. Незакрепленные частицы смывали с подложки растворителем, в результате на ней оставался требуемый рисунок из наночастиц.

В последние годы интенсивно развивается метод микроконтактной печати, в соответствии с которым сначала создается штамп с заданным рисунком, а затем рисунок из наночастиц переносится на подложку.^{325,342} При этом можно использовать подложку практически любой природы.

Для получения упорядоченных структур стали использовать методы сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии. Авторы работы³⁴³ с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) наносили требуемый рисунок путем стравливания с подложки монослоя органосилана. Затем на стравленные участки осаждали наночастицы. По сходной методике были получены³²⁰ упорядоченные структуры из наночастиц золота с помощью атомно-силового микроскопа, который использовали для детектирования стравленного посредством СТМ участка и перемещения на него частиц. Атомно-силовой микроскоп был использован³⁴⁴ для создания двумерных и трехмерных упорядоченных структур. Этот метод был усовершенствован:³⁴⁵ сначала на специальным образом обработанный участок поверхности осаждали частицы золота размером 13 нм; из них с помощью атомно-силового микроскопа формировали структуры, а затем проводили доращивание частиц путем погружения подложки в раствор HAuCl_4 .

Следует особо отметить метод так называемой перьевой нанолитографии (Dip-Pen Nanolithography),^{346–349} позволяющий наносить пленки из органических молекул, содержащих тиольные группы, и наночастиц на поверхность подложки из золота. В этом методе используется спонтанная конденсация молекул или частиц в пространстве между острием атомно-силового микроскопа и подложкой (рис. 7); при сканировании поверхности можно получить на ней требуемый рисунок. В этой схеме острие микроскопа — это «перо», органические молекулы — «чернила», а подложка — «бумага».

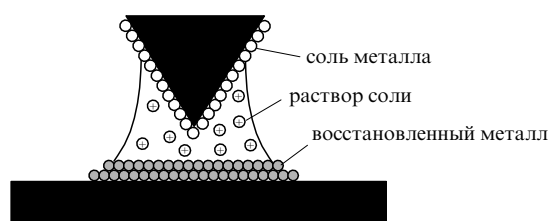


Рис. 7. Схема «перьевой» нанолитографии.³⁴⁹

В работах^{348,349} рассмотрена схема получения «чернил» из золота. Показано, что для этого можно использовать как электрохимическое восстановление золота, так и методику, при которой не требуется подавать напряжение на острие микроскопа. В соответствии с предложенной схемой на острие микроскопа предварительно осаждают соль золота, затем в пространстве между острием и подложкой из кремния формируют наноклапты воды. Растворение соли, восстановление и осаждение металла на подложку происходят без каких-либо специальных воздействий на систему. Толщина слоя золота, образовавшегося в процессе восстановления, составляла 0.4–1 нм. Механизм восстановления золота авторами до конца не выяснен, однако отмечено, что на подложке из оксида кремния золото не восстанавливается. Указано, что, подбирая пару соль–подложка, можно получать структуры из различных материалов.

3. Наносферная литография

Для создания упорядоченных структур из наночастиц металлов и полупроводников методом литографии обычно используют плоские подложки. В последние годы прослеживается новая тенденция — осаждение упорядоченных структур наночастиц на поверхность организованных более крупных сфер. Такие системы интересны для исследования комбинационного рассеяния, фотоэлектрохимического катализа и как рабочие элементы оптических сенсоров. Однородную упаковку наночастиц на сферах можно использовать и для последующего создания полых сфер (когда сердцевина каким-либо образом стравливается),³⁵⁰ которые находят применение в фармакологии, катализе, фотонике и материаловедении.³⁵¹

Для нанесения металлических частиц на поверхность более крупных диэлектрических частиц используют разные подходы — химическое восстановление на поверхности (для покрытия частиц латекса полистирола платиной³⁵² и частиц кремнезема серебром³⁵³), осуществление реакций со свободными радикалами (для получения наночастиц серебра на поверхности микросфер³⁵⁴), сонохимическое осаждение (платины,³⁵⁵ сульфида цинка,³⁵⁶ никеля³⁵⁷ и кобальта³⁵⁸). Альтернативный метод состоит в активации поверхности крупных частиц «зародышами» металла, полученными, например, путем восстановления соответствующего прекурсора.^{359, 360} Таким способом были получены оболочки из золота на сферах кремнезема³⁵⁹ и из серебра на сферах полистирола.³⁶⁰ С использованием указанных методов получают однородное распределение металла по поверхности сфер, хотя на сферах большого размера не всегда обеспечивается плотная упаковка наночастиц.

Метод последнего нанесения наночастиц и полимеров (см., например,^{361–363}) также используют в наносферной литографии. Применяя этот метод, можно получать композиционные пленки разного состава, содержащие как полимер, так и наночастицы. Возможность формирования плотных слоев наночастиц золота, покрытых тонкими слоями кремнезема, на поверхности полистирольных сфер продемонстрирована в работе³⁶⁴. Для этого на поверхность полистирольных сфер последовательно наносили слои частиц золота и поли(диалкилдиметиламмонийхлорида).

Авторами работы³⁶⁵ получены упорядоченные структуры из сфер кремнезема размером 1 мкм, на которые нанесли «шапочки» из золота или титана. С этой целью сначала на подложке формировали упорядоченный слой из частиц кремнезема, покрывали его слоем фоторезиста, а затем фоторезист стравливали так, чтобы обнажить верхние части сфер. Затем на такую систему осаждали металл, после чего стравливали оставшийся слой фоторезиста. В результате были получены упорядоченные слои из частиц кремнезема с «шапочками» из металла. Размер «шапочек» варьировали путем травления уже нанесенного металла.

4. Функционализация подложки

Достаточно эффективен метод получения упорядоченных слоев наночастиц путем предварительного структурирования подложки.^{366–368} Для нанесения частиц используют разные процедуры, в том числе и комбинацию методов самосборки на функционализированных подложках и испарения капли. Среди этих процедур можно отметить вызванную течением упаковку частиц в полости с заданными размером и формой (рис. 8); адсорбцию частиц на самоорганизованных монослоях, имеющих на разных участках разный поверхностный заряд;³⁷⁰ объединение частиц на участках, созданных с использованием микроконтактной печати³⁷¹ или методом литографии.³⁷² Перспективным

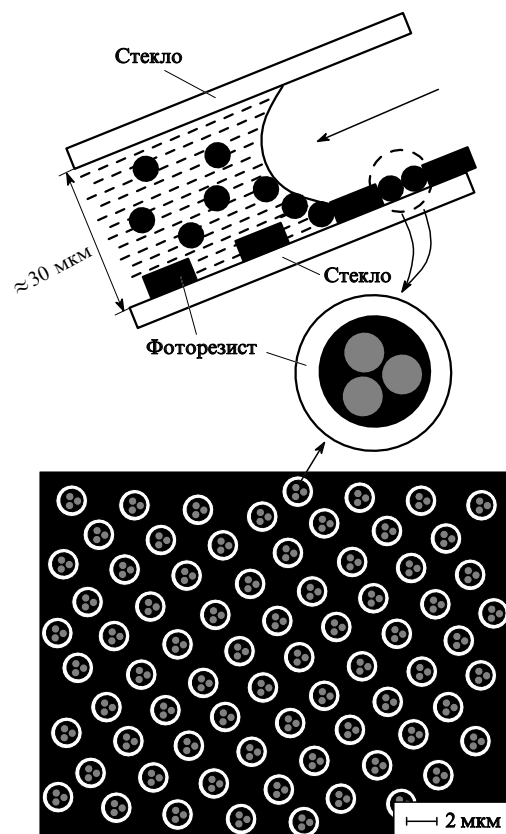


Рис. 8. Осаждение наночастиц в упорядоченную систему «ямок» на подложке.³⁶⁹

является подход, предложенный в работе³⁷³, в которой продемонстрирована возможность самоорганизации заряженных частиц на структурированных полислоях полиэлектролитов. Этот подход, в отличие от традиционных методов самоорганизации, позволяет получать упорядоченные слои на поверхностях не только металлов или оксидов, но и полимеров. Последовательное осаждение слоев полиэлектролитов и частиц позволяет создавать уникальные пленки.³⁷⁴ Полислои полиэлектролитов в этих пленках могут содержать различные функциональные группы,³⁷⁵ обеспечивающие требуемые электрооптические³⁷⁶ и электролюминесцентные³⁷⁷ свойства, а также проводящие³⁷⁸ или диэлектрические слои и функциональные органические³⁷⁹ и неорганические³⁸⁰ частицы. Полиэлектролиты позволяют улучшить адгезию частиц к подложке. Создавать «рисунки», на которые идет осаждение полиэлектролита, можно методом микроконтактной печати,³⁸¹ поэтому геометрия осажденной структуры может быть практически произвольной.

Достаточно широкое распространение получил метод, основанный на создании чередующихся гидрофильных и гидрофобных участков на твердой поверхности. Таким образом были сформированы ансамбли наночастиц CdS на подложках из золота и серебра, покрытых самоорганизованными монослоями.³⁸² Методы получения участков поверхности с различными свойствами основаны на сканирующей зондовой нанолитографии³⁸³ или «рисовании» электронным лучом.³⁸⁴ Эти методы достаточно сложны, поэтому идет поиск более простых процедур. Так, в работе³⁸⁵ предложено получать упорядоченные ансамбли наночастиц следующим образом. На пластине из кремния, покрытой естественным слоем оксида, методом микроконтактной печати (см., например, методику изготовления штампов из

полидиметилсилоксана³⁸⁶) формировали регулярную структуру из самоорганизованного монослоя силоксана, имеющего концевую CH_3 -группу. Пластику погружали в раствор нитрата соответствующего металла, и при ее извлечении капли оставались только на гидрофильных участках. Пластику наклоняли так, что капли собирались у края гидрофильных зон. После того как капли испарились, образцы подвергали термической обработке, приводившей к образованию наночастиц. Таким методом были получены упорядоченные ансамбли наночастиц кобальта, никеля и ферритов MFe_2O_3 , где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$. Размер частиц регулировали, изменяя концентрацию раствора, а расстояние между ними — изменяя структуру монослоя (шаблон).

Интересный эффект, который может быть использован в практических целях, описан в работе³⁸⁷. Поверхность (100) кремния, несущую естественный слой оксида толщиной 2 нм, покрывали слоем фоторезиста, на который наносили рисунок, а затем проводили стравливание «непрорисованного» фоторезиста. После этого на подложку наносили каплю водной дисперсии частиц золота, стабилизированных тиолом. Оказалось, что по границе резист — подложка наблюдается вытекание узких полосок дисперсии за пределы капли. Полоски вытекают на расстояние до 600 мкм, формируя после испарения растворителя (толуола) цепочки кластеров шириной ≈ 120 нм. Ширина цепочки примерно постоянна по всей ее длине. Аналогичный эффект «убегания» наночастиц по границам разнородных участков с формированием нанопроволок наблюдали авторы исследования³⁸⁸.

V. Физико-химические свойства ансамблей наночастиц

1. Электронные свойства

Упорядоченные ансамбли наночастиц рассматривают как перспективные элементы электронных устройств, поэтому изучению их электронных и оптических свойств уделяют значительное внимание.

Опубликовано большое число работ (см., например, библиографию в обзоре⁴), авторы которых наблюдали при пропускании тока через отдельные частицы нелинейную вольт-амперную характеристику в виде так называемой кулоновской лестницы. Самоорганизованные ансамбли наночастиц при пропускании через них электрического тока также дают^{138, 389, 390} вольт-амперную характеристику в виде кулоновской лестницы. Для наночастиц в органических средах установлена достаточно полная аналогия между кулоновскими лестницами отдельных частиц и их монослоев. Для водных сред обнаружено³⁹⁰ заметное различие вольт-амперных характеристик при подаче положительного и отрицательного потенциалов на монослой (эксперименты проводили с частицами золота размером 2 нм, стабилизированными алкантиолами и собранными в самоорганизованный монослой с помощью дитиолов): при подаче положительного потенциала кулоновскую лестницу наблюдали, а при подаче отрицательного — нет. Однозначного объяснения этому эффекту пока не дано.

В настоящее время значительное внимание стали уделять изучению закономерностей переноса электронов в плоскости монослоя. Перенос электронов в монослойных пленках из наночастиц состоит в их движении через металлические наночастицы и переносе через потенциальный барьер в области, занимаемой молекулами стабилизатора (ПАВ). Энергетическая диаграмма электронов в композитной пленке из наночастиц и диэлектрической матрицы схематически представлена на рис. 9. Перенос электронов между частицами, разделенными изолятором, осуществляется по двум основ-

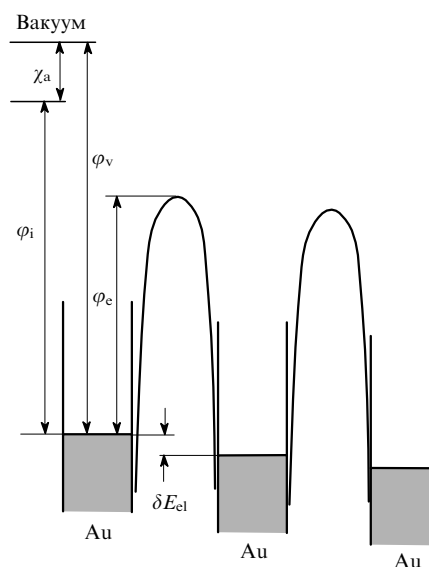


Рис. 9. Энергетическая диаграмма электронов для композиционного материала наночастицы — диэлектрическая матрица.³⁹⁰ χ_a — сродство электронов к диэлектрической матрице, ϕ_v — потенциал ионизации металла, ϕ_i — потенциал его ионизации в диэлектрической среде.

ным механизмам — за счет туннелирования и за счет термического преодоления энергетического барьера. В слабых электрических полях, когда $eU_p < kT$ (U_p — разность потенциалов между соседними частицами), для проводимости прослойки при переносе электронов по термоэмиссионному механизму справедливо следующее выражение:

$$\sigma_e = \alpha T^2 \frac{e}{kT} \exp\left(-\frac{\phi_e}{kT}\right),$$

где α — постоянная, ϕ_e — высота энергетического барьера. Высота барьера близка к работе выхода электрона из металлической частицы в матрицу и включает вклад от сил изображения, которые становятся существенными в случае малых частиц.

Силы изображения уменьшают работу выхода на величину порядка

$$\delta\phi = \frac{2e^2}{\epsilon_\infty \epsilon_0 h},$$

где ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость среды, h — расстояние между частицами. Для частиц золота работа выхода в вакуум составляет ≈ 5 эВ, а снижение барьера за счет сил изображения при расстоянии между частицами ≈ 1 нм составляет ≈ 2 эВ. Для диэлектрических сред работа выхода из золота понижается на величину до 1 эВ. Так что обычно высота энергетического барьера в пленках из наночастиц составляет ≈ 2.5 эВ.

Туннельный ток между двумя металлическими частицами определяется выражением

$$J \propto \left(\frac{8me}{\pi^2 \hbar^3 B}\right) \text{sh}\left(\frac{eU_p}{kT}\right) \exp(-A\phi_{av}^{0.5}) \exp\left\{-\left(\frac{\delta E_{cl}}{kT}\right) \times [1 - \exp(-B\delta E_{cl})]\right\},$$

$$B = \frac{A}{2\phi_{av}^{0.5}},$$

$$A = \frac{4h(2m)^{0.5}}{\hbar},$$

$$\phi_{av} = h^{-1} \int_0^h \phi_e(x) x dx.$$

Здесь m — масса электрона, δE_{el} — энергия, необходимая для переноса электрона с одной нейтральной частицы на другую,

$$\delta E_{el} = \frac{0.5 e^2 h}{(4\pi\epsilon_0 R)(R+h)}, \quad (14)$$

где R — радиус частиц.

В качестве примера рассмотрим приведенные в работе³⁹¹ температурные зависимости проводимости двумерных упорядоченных пленок, сформированных методом Ленгмюра–Блоджетт из наночастиц серебра. Частицы серебра размером 8 нм стабилизировали тиолами с различной длиной цепи. Пленки формировали при различных давлениях моно-слоя. На рис. 10 приведены температурные зависимости сопротивления пленок. Видно, что на начальных участках сопротивление экспоненциально понижается с температу-рой. Эти зависимости хорошо описываются соотношением

$$R \propto \exp \frac{E_0}{kT},$$

где E_0 — энергия активации для всех исследованных пленок. При температуре ≈ 200 К сопротивление проходит через минимум, т.е. имеет место переход от активационного к металлическому механизму проводимости. Указанные зависимости свидетельствуют о наличии перехода металл–ди-электрик в двумерном монослое. Аналогичный переход зафиксирован методами туннельной³⁹² и импедансной спект-роскопии.³⁹³ Экспериментальные значения E_0 соответствуют

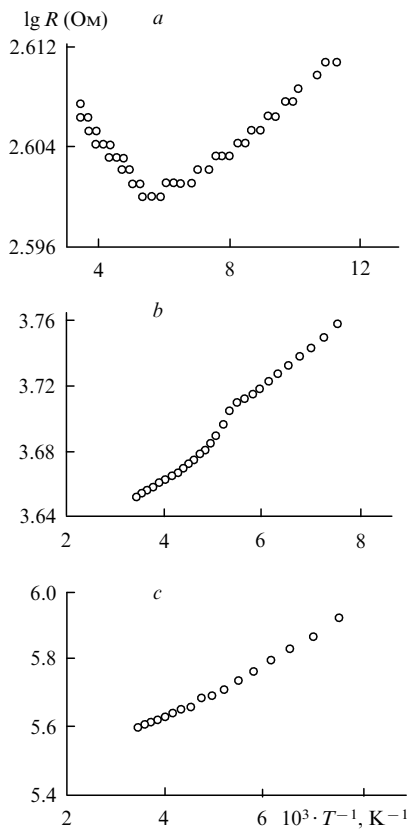


Рис. 10. Температурные зависимости сопротивления пленок, сформированных из наночастиц серебра, стабилизированных этантиолом (a), пентантиолом (b) и октантиолом (c).³⁹¹

рассчитанному в предположении, что энергетический барьер обусловлен кулоновским взаимодействием электронов с наночастицами.

Несколько иные результаты получены в работе³⁹⁴, посвященной исследованию электрической проводимости, фото-проводимости и фотоэлектрохимических свойств пленок из наночастиц золота, стабилизированных дитиолами. Упо-рядоченные слои получали осаждением частиц на подложки, погруженные в коллоидную дисперсию. При примерно том же размере частиц (6–8 нм), покрытых тиолами с различной длиной цепи, энергия активации оказалась равной 5–25 мэВ, что на два-три порядка меньше приведенной выше оценочной величины. Аналогичные значения энергии активации были получены ранее в работах^{147, 395}. Такие значения, по-види-мому, свидетельствуют о том, что в этих системах проводи-мость осуществляется путем прямых контактов частиц. Действительно, на рис. 10 видно, что, например, в случае этантиола температурная зависимость проводимости является достаточно сложной и на определенном участке наблюдается рост сопротивления с повышением темпера-туры. Это обусловлено, скорее всего, разрушением контак-тов между частицами в каналах проводимости. При длительном прогреве (100°C) слоя частиц в определенный момент начиналось резкое падение сопротивления, что можно объяснить термическим удалением «связующего» из пространства между частицами. Зависимости выхода фото-тока от энергии фотона (рис. 11) показывают, что работа выхода электронов в матрицу составляет ~ 1 эВ. Анализ приведенных зависимостей (зависимость (выход)^{0.5} – энергия соответствует закону Фаулера для фотоэмиссии) привел к заключению, что проводимость носит смешанный характер и обусловлена как прямыми контактами между частицами, так и прыжковым механизмом. Отметим, что такой смешанный механизм проводимости типичен для традиционных компо-зиционных материалов.^{396–398} Переход металл–диэлектрик

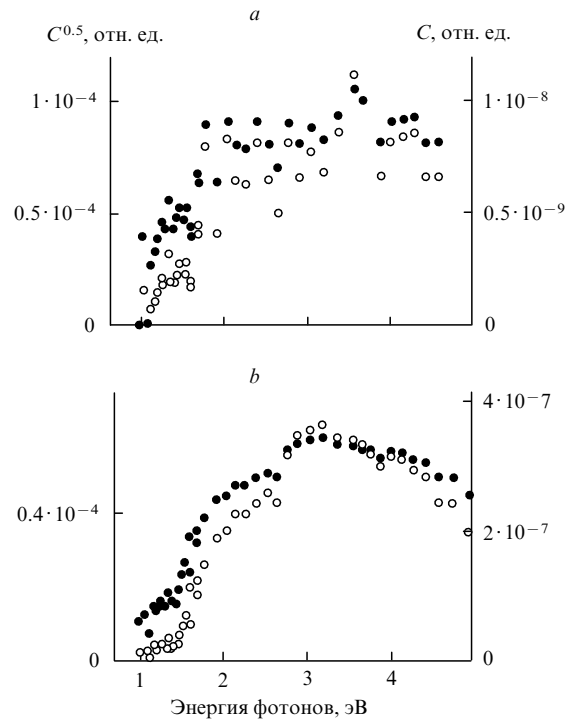


Рис. 11. Выход фототока (C) для пленок из наночастиц серебра, стабилизированных пентантиолом (a) и октантиолом (b).³⁹¹ Правая ось координат — для светлых, левая — для темных точек.

имеет место и при изменении толщины лигандной оболочки^{213, 399} наночастиц, причем в этом случае он обратим.

При значительном числе экспериментальных работ, посвященных изучению разнообразных характеристик ансамблей наночастиц, ощущается заметный недостаток теоретических исследований в данной области. Это связано со сложностью таких систем: для них трудно подобрать адекватные решаемые модели. Сложность состоит в том, что упорядоченные ансамбли являются, строго говоря, неоднородными структурами. Структурная неоднородность обусловлена следующими причинами. Во-первых, наночастицы характеризуются определенным разбросом размеров. Во-вторых, получить строго упорядоченную структуру из наночастиц практически невозможно. В-третьих, не совсем одинаков и состав наночастиц вследствие определенной неоднородности лигандных оболочек. В-четвертых, наночастицы совершают тепловое движение, что искажает структуру решетки коллоидного кристалла. Наконец, при переносе электронов от одной частицы к другой может по-разному происходить их рассеяние на структурных неоднородностях органической прослойки. Тем не менее предпринимаются попытки учесть значительную часть особенностей, присущих ансамблям наночастиц. Так, автор статьи⁴⁰⁰ для описания электронных свойств упорядоченных ансамблей предложил использовать гамильтониан вида

$$H_0 = \sum_{i,j} h_{ij} \sum_{\mu} \alpha_{i\mu}^+ \alpha_{j\mu} + \frac{1}{2} I \sum (n_i - 1)^2 + \frac{1}{2} \gamma \sum_{i,j} n_i n_j, \quad (15)$$

$$h_{ij} = \begin{cases} \alpha_i & i = j \\ \beta_{ij} & i \neq j, \end{cases}$$

где α_i — энергетический уровень электрона на частице i ; β_{ij} — «интеграл переноса», определяемый перекрытием электронных орбиталей соседних наночастиц; $\alpha_{i\mu}^+$, $\alpha_{j\mu}$ — соответственно операторы рождения и уничтожения электронов со спином μ на частице i ; n_i — оператор числа электронов на частице типа i ,

$$n_i = \sum_{\mu} \alpha_{i\mu}^+ \alpha_{i\mu}.$$

Второе слагаемое в выражении (15) описывает эффект кулоновской блокады и определяется энергией заряжения одиночной частицы

$$I = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R},$$

а последнее слагаемое — взаимную поляризацию соседних частиц

$$\gamma = e^2 \left[2R \left(\frac{H}{2R} + \frac{e^2}{2IR} + a \right) \right]^{-1},$$

где H — расстояние между центрами частиц, a — постоянная.

При расчетах предполагалось, что постоянные α_i и β_{ij} флуктуируют около некоторых средних величин с амплитудами $\Delta\alpha$ и $\Delta\beta$. В работе⁴⁰⁰ отмечено, что все введенные параметры могут быть определены экспериментально. Расчет электронных состояний системы показал, что наличие флуктуаций разных параметров приводит к тому, что в системе могут наблюдаться два типа перехода металл — диэлектрик — по Андерсону⁴⁰¹ и по Мотту.⁴⁰² Переход по Андерсону реализуется, если взаимодействие между соседними частицами является достаточно слабым и не позволяет компенсировать разность энергетических уровней, обусловленную флуктуациями характеристик частиц. Переход по Мотту наблюдается, когда при сжатии решетки коллоидного

кристалла взаимное отталкивание электронов с противоположными спинами на одной частице подавляется за счет коллективных эффектов (экранирования), происходит слияние нижней заполненной и верхней свободной зон и наступает переход изолятор — проводник. Отмечено, что наличие беспорядка влияет и на переход Мотта, который, однако, может быть замаскирован, если флуктуации энергии за счет нерегулярности структуры превышают величину кулоновского отталкивания электронов. При малой амплитуде флуктуаций энергетических уровней переход Андерсона происходит при существенно меньших расстояниях между частицами, чем переход Мотта. Эти результаты подтверждены экспериментальными данными,⁴⁰³ согласно которым при достаточно большом расстоянии между частицами даже в отсутствие кулоновской щели ансамбли вели себя как диэлектрики из-за андерсоновской локализации электронов.

Проводящие свойства ансамблей наночастиц можно изменять, варьируя состав слоев и используя частицы, состояние которых легко изменяется под влиянием внешних воздействий. В этой связи укажем, что авторам работы⁴⁰⁴ удалось регулировать фотоиндуцированный перенос электронов между монослоями донорного (полипиридилный комплекс Ru(II)) и акцепторного (ацетилацетонатный комплекс Ru(III)) комплексов путем введения непроводящих прослоек между ними, а в работе⁴⁰⁵ показано, что для магнитных частиц кобальта вероятность туннелирования электронов в сверхрешетке зависит от приложенного внешнего поля, т.е. от ориентации спинов электронов.

2. Оптические свойства

В последнее время возрос интерес к оптическим свойствам наносистем.⁴⁰⁶ Это связано главным образом с тем, что появились некоторые перспективы использования эффектов ближнего поля для обеспечения сверхплотной записи информации и создания сверхбыстрых считывающих устройств. В случае трехмерных упорядоченных структур особый интерес вызывают так называемые фотонные кристаллы (см. ниже).

Сначала рассмотрим оптические свойства двумерных агрегатов и монослойных пленок из наночастиц металлов. Одиночные сферические частицы характеризуются резонансной полосой поглощения при частоте ω_0 , соответствующей возбуждению поверхностных плазмонов.^{4, 406} Для эллипсоидальных частиц таких максимумов два, они соответствуют поляризации вдоль и поперек главной оси. Расчет спектра поглощения обычно проводят на основе уравнений Максвелла при заданной диэлектрической проницаемости внешней среды. Зависимости оптических и релаксационных характеристик наночастиц от их размера и формы рассмотрены в обзоре⁴⁰⁷, и здесь мы их обсуждать не будем.

При расчете спектров поглощения агрегатов следует принять во внимание взаимодействие между частицами, т.е. размер и форму образуемого ими агрегата. Результаты детального изучения оптических и электронных свойств упорядоченных пленок из наночастиц серебра приведены в работе⁴⁰⁸. На рис. 12 представлен спектр поглощения для агрегата из 19 гексагонально упакованных наночастиц. Характерная особенность спектра — появление максимумов при некоторых значениях ω^- и ω^+ , удовлетворяющих неравенству $\omega^- < \omega_0 < \omega^+$, причем для s-поляризованной волны имеется только один максимум при $\omega = \omega^-$, а для p-поляризованной волны таких максимума два, при этом амплитуда высокоэнергетического максимума растет с увеличением угла падения. Такой результат отражает оптическую анизотропию системы: ее поляризуемость различна в направлениях по нормали и параллельно поверхности подложки. Эта анизотропия проявляется для p-поляризован-

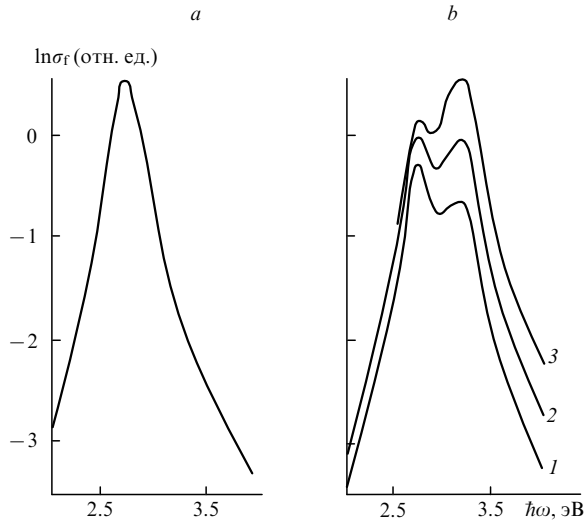


Рис. 12. Зависимость сечения поглощения плоским агрегатом из 19 наночастиц серебра для s- (a) и p-поляризованной (b) волны.⁴⁰⁸ Угол падения излучения, град: 1 — 45, 2 — 51, 3 — 60.

ной волны, поскольку она имеет компоненты и в плоскости поверхности, и по нормали к ней, а s-волна — только компоненту, параллельную поверхности. Экспериментальные данные, полученные для наночастиц серебра,⁴⁰⁸ хорошо согласуются с расчетами.

Оптические свойства упорядоченных пленок наночастиц, как и их электронные характеристики, определяются классическим (дипольным) и квантовым (обменным) взаимодействием между наночастицами. Квантовое взаимодействие наблюдается только на расстояниях, меньших 1 нм.²¹³ Поэтому в качестве первого приближения для описания оптических свойств композиционных материалов наиболее широко используют теорию Максвелла–Гарнетта. В соответствии с данной теорией диэлектрическая восприимчивость среды в целом определяется через диэлектрическую восприимчивость отдельной частицы. Эта теория хорошо работает в случае разбавленных коллоидных систем. Для расчета диэлектрической восприимчивости при большой объемной доле частиц разработаны различные подходы. Наиболее последовательным является подход, предложенный в работах^{409, 410}, и мы изложим его основные результаты. Зависимость поляризуемости наночастицы от частоты можно получить на основе данных о диэлектрическом отклике объемного серебра и времени релаксации электронов в наночастице с использованием формулы Клаузиуса–Моссотти. Диэлектрическая восприимчивость объемного серебра определяется формулой Друде

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + \nu^2} + \frac{i\omega_0^2\nu}{\omega(\omega^2 + \nu^2)},$$

где ω_0 — плазменная частота для объемного металла, ν — частота столкновений электронов с примесями в объеме металла и с поверхностью наночастицы (ширина плазменной полосы),

$$\nu = \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{R} \right) v_F,$$

где l — длина свободного пробега электронов в объеме металла, R — радиус частицы, v_F — фермиевская скорость электронов.

Формула Клаузиуса–Моссотти для поляризуемости металлической сферы в диэлектрической среде с проницаемостью ε_m имеет вид

$$\chi_p = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}.$$

Эффективная диэлектрическая проницаемость двумерной композитной среды, которая состоит из сферических частиц, равномерно распределенных в объеме матрицы, описывается соотношением

$$\varepsilon_{ef} = \frac{1 + \chi_p\phi - (1 - \kappa)^2\chi^2\zeta}{1 - \chi_p\phi - (1 - \phi)^2\chi_p^2\varepsilon_m},$$

где ϕ — плотность упаковки частиц; ζ — структурный параметр, учитывающий трехчастичные корреляции в расположении сфер (рассчитан в работе⁴⁰⁹). Параметр ζ зависит от ϕ и изменяется от 0 (для разбавленных систем) до 1 (в случае плотноупакованных систем). Он зависит также от характера упаковки сферических частиц: при случайной упаковке его значение существенно больше, чем при регулярной упаковке. В первом случае ζ имеет практически одно и то же значение для трех- и двумерных систем.

После нахождения диэлектрической проницаемости можно легко рассчитать различные оптические характеристики пленок, например коэффициент отражения $|R_s|^2$, где

$$R_s = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta}}.$$

Здесь r_1 и r_2 — коэффициенты Френеля для межфазных границ воздух–пленка и пленка–подложка,

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d n \cos \theta,$$

λ — длина волны излучения, d — толщина пленки, n — коэффициент преломления пленки, θ — угол падения излучения.

Зависимость коэффициента отражения от расстояния между частицами представлена на рис. 13. Видно, что расчетные и экспериментальные данные хорошо совпадают при достаточно больших расстояниях между частицами. При малых расстояниях наблюдается их сильное расхождение. Хорошее согласие между теорией и экспериментом наблюдается вплоть до $H/2R \approx 1.25$. Это связано с тем, что при $H/2R \approx 1.15$ в монослое частиц происходит переход диэлектрик–металл, что не учитывается рассмотренной выше моделью. При приближении же к точке перехода в системе формируются достаточно большие кластеры частиц, характеризующиеся металлической проводимостью. По этой причине расхождение между теорией и экспериментом усиливается. Наличие перехода металл–диэлектрик четко фиксируется и при измерении генерации второй оптической гармоники (рис. 14): при приближении к точке перехода металл–диэлектрик начинают проявляться заметные отклонения расчетных данных от экспериментальных.

Несколько неожиданным оказались и результаты изучения эмиссии фотонов из монослоя частиц под действием напряжения, подаваемого на острие сканирующего туннельного микроскопа.⁴⁰⁸ Исследовали упорядоченные слои наночастиц серебра на поверхности (111) золота. Частицы имели размер 4 нм, расстояние между ними было равно 2 нм. Во-первых, наблюдали движение частиц по поверхности. Во-вторых (что удивительно), эмиссия фотонов из монослоя частиц была неоднородной: вблизи некоторых частиц наблюдали темные зоны, наиболее темные зоны отвечали вершинам частиц. Интенсивность эмиссии была в десять раз

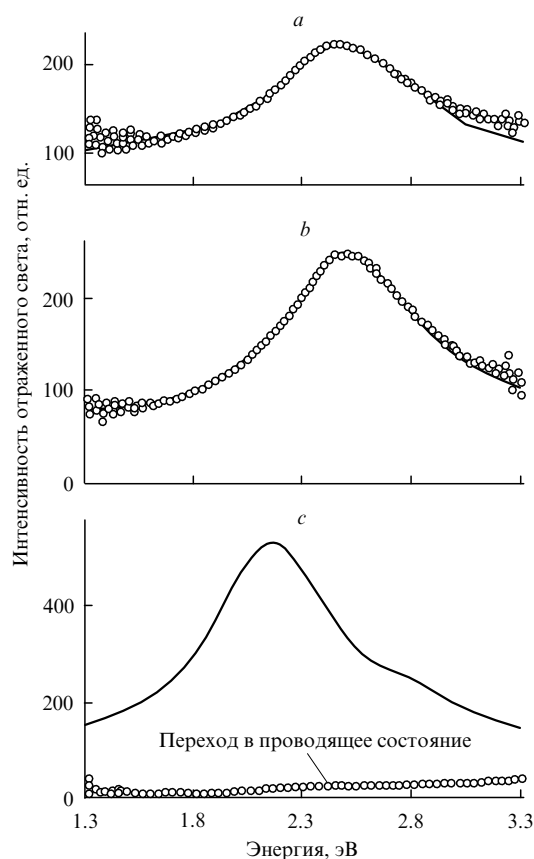


Рис. 13. Зависимости интенсивности отражения света от энергии фотонов для разных расстояний между частицами.³⁹⁹ Линии — расчет, точки — эксперимент. Отношение расстояния между частицами к их размеру ($H/2R$): a — 1.60, b — 1.38, c — 1.17.

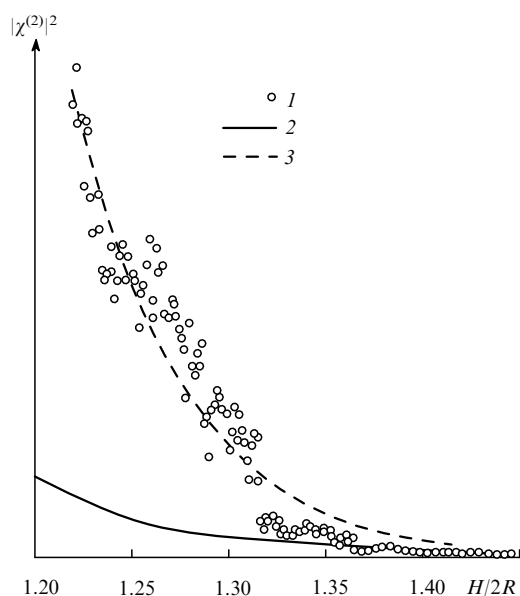


Рис. 14. Интенсивность второй оптической гармоники как функция относительного расстояния между частицами.³⁹⁹ 1 — эксперимент, 2 — расчет по классической модели, 3 — аппроксимация экспоненциальной зависимостью.

меньше из вершин частиц, чем из других центров. Исследования показали, что наиболее подвижные частицы плохо эмитируют фотоны, т.е. тушение эмиссии связано с движением частиц. Измерения проводили при постоянном токе, который обусловлен главным образом резонансным туннелированием электронов. Нерезонансный перенос электронов и, соответственно, эмиссия фотонов носят флуктуационный характер. Эмиссия фотонов связана с релаксацией плазмонов, возбуждаемых при нерезонансном переносе электронов (нерезонансное туннелирование).⁴¹¹ Поэтому на эмиссию влияют многие факторы. Электрон может релаксировать за счет возбуждения плазмона, рождения фотона или взаимодействия с поверхностными фононами. Для малых частиц имеет место баллистический перенос электронов в частицу,⁴¹² поэтому электрон может релаксировать только за счет взаимодействия с плазмоном или фононом. Известно, что для частиц, размер которых меньше длины свободного пробега электрона, важную роль в релаксационных процессах играет электрон-фононное взаимодействие. Предполагается, что для более подвижных частиц возбуждение фононов облегчено по сравнению с закрепленными частицами. Возможно, что имеет место и возбуждение коллективных фононов. Этот эффект, наряду с хорошо известным эффектом^{4, 413} изменения пропускания и отражения света при электрохимической инжекции зарядов в пленку, открывает новые возможности в управлении электронными свойствами нанопленок. В последнем случае изменения электронных свойств пленок объясняются изменением электронной плотности в отдельных частицах, для которых относительные изменения плотности много больше, чем для объемного материала.

Следует отметить, что процессы взаимодействия электромагнитных волн с плоскими слоями частиц недостаточно изучены. Вместе с тем их понимание необходимо не только для описания оптических свойств пленок, но и для создания носителей памяти нового поколения. На нанометровом масштабе и фемтосекундных временах носителями электромагнитной энергии являются плазмоны. По этой причине выявление эффектов локализации электромагнитных волн представляет большой практический интерес. Делокализованные моды определяют перенос энергии в системе в целом, а локализованные моды позволяют концентрировать энергию в ее малых областях. В работе⁴¹⁴ исследованы свойства собственных мод в плоском композите с неупорядоченным распределением металлических включений, доля которых на поверхности составляла 0.5. Расчеты показали, что локализация поверхностных плазмонов во всем спектральном диапазоне невозможна. Радиус локализации распределен по всему допустимому диапазону размеров — от минимального до размера системы. Типичная собственная мода одновременно локализована и делокализована: имеются малые участки с интенсивным полем, которые, однако, распределены по большой площади и являются когерентными. Это свойство поверхностных плазмонов делает их перспективным объектом для хранения и передачи информации при сверхбыстрых процессах вычисления. Участки локализации могут служить для накопления энергии, а их когерентность на больших расстояниях позволяет быстро переносить информацию на такие расстояния.

В настоящее время зарождается новое направление в оптике нанопленок, нанесенных на подложку. В работе⁴¹⁵ продемонстрировано, что из частиц Au@SiO_2 (частицы золота, покрытые слоем кремнезема) можно создавать плазмонные волноводы размером, соответствующим размеру частиц. Численные эксперименты⁴¹⁶ показали, что линейные цепочки наночастиц способны переносить энергию при ее локализации в областях, размер которых существенно меньше оптического дифракционного предела. Основное

требование — частицы должны быть разделены тонкой прослойкой, толщина которой достаточно мала, чтобы имело место взаимодействие плазмонных мод в наночастицах в ближнем поле.⁴¹⁷ Численное моделирование показало также, что скорость распространения сигнала в таком плазмонном волноводе составляет 0.1 от скорости света. При этом допускается наличие острых углов в его геометрии.

Из сказанного выше следует, что оптические свойства пленок из наночастиц в полной мере еще не изучены, поэтому их исследования ведутся в разных направлениях. Детально исследованы зависимости оптических характеристик пленок от свойств подложки⁴¹⁸ и дисперсионной среды.⁴¹⁹ Показано, что для изучения пленок с успехом можно применять метод эллипсометрии.⁴²⁰ Обнаружены эффекты усиления плазмонного резонанса при отражении света от двухслойных пленок (со стороны подложки)⁴²¹ и люминесцентных характеристик квантовых точек при их самоорганизации в упорядоченные структуры;^{422–424} самоорганизованные структуры проявляют не только электролюминесценцию,⁴²⁵ но и усиливают лазерный эффект.^{426, 427}

Поверхностный плазмонный резонанс используют для изучения взаимодействия различных веществ с тонкими металлическими пленками.⁴²⁸ Основное приложение этот метод нашел в биохимических системах, особенно при изучении белков и молекул ДНК. Он базируется на исследовании сдвига плазмонного резонанса при изменении коэффициента преломления среды, контактирующей с металлом. Такое изменение наблюдают при варьировании взаимодействия макромолекул с растворителем, оно проявляется через изменение угловой зависимости коэффициента отражения электромагнитного излучения от металлических пленок. Известный эффект изменения коэффициента рассеяния при взаимодействии биомолекул с наночастицами^{265, 266} можно заметно усилить,⁴²⁹ если осадить наночастицы на поверхность металлической пленки. Эксперименты показали, что коэффициент отражения лазерного излучения от пленки золота существенно изменяется, если на ее поверхность осадить наночастицы золота размером 30–60 нм (рис. 15). Это изменение зависит от размера частиц и примерно про-

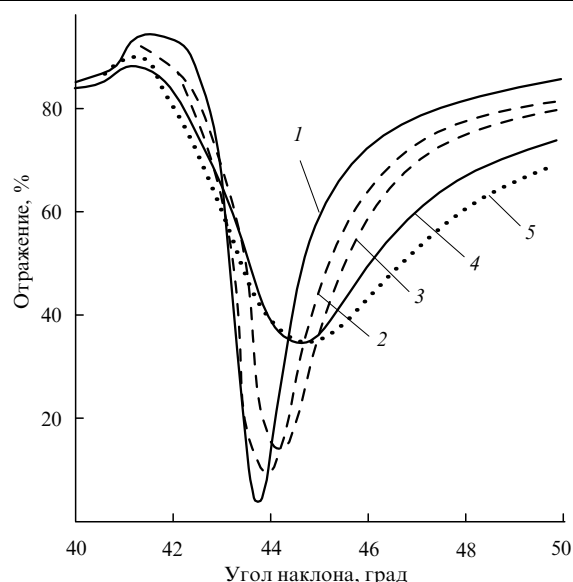


Рис. 15. Зависимость интенсивности отражения лазерного излучения от угла падения при наличии на подложке частиц золота разного размера.⁴²⁹

1 — чистая пластинка золота; размер частицы, нм: 2 — 30, 3 — 35, 4 — 45, 5 — 59; концентрация частиц $1.3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

порционально их поверхностной концентрации. Указанный эффект позволяет существенно повысить чувствительность детектирования биомолекул с помощью наночастиц золота. Влияние частиц имеет очевидную природу: они создают шероховатость поверхности, что, как известно, приводит к уширению резонансного пика.

Еще одно биохимическое приложение монослойных пленок из наночастиц металлов связано с использованием эффекта усиленного поверхностью комбинационного рассеяния (УПКР), характерного для наночастиц ряда металлов. При УПКР сечение рассеяния от молекул, адсорбированных на шероховатых металлических поверхностях, увеличивается на несколько порядков.⁴³⁰ Предполагается, что природа УПКР связана как с локализацией поверхностных плазмонов, так и с увеличением поляризуемости молекул вблизи поверхности металла за счет переноса заряда.⁴³¹ В большинстве случаев превалирует первый эффект, поэтому формированию различного рода шероховатых поверхностей уделяется значительное внимание, причем в большинстве случаев это делают с использованием коллоидных частиц. Форма частиц заметно влияет на величину эффекта,⁴³² а их расположение на подложке не обязательно должно быть упорядоченным.⁴³³

С момента открытия эффекта УПКР проведено большое число исследований по изучению взаимодействия молекула–фотон–поверхность, но механизм этого эффекта до конца не выяснен. В ряде исследований установлено,^{434–436} что активной является только малая доля частиц, которые усиливают комбинационное рассеяние в 10^{14} – 10^{15} раз. Установлена⁴³⁴ корреляция между размером наночастиц и длиной волны возбуждающего излучения, соответствующей максимальному УПКР. Например, для частиц серебра размером 90 нм наиболее эффективно возбуждение на длине волны 514 нм, а для частиц размером 140 нм — на длине волны 570 нм. Для частиц золота размером 63 нм максимальное усиление имеет место при длине волны возбуждающего излучения 647 нм. Это свидетельствует о том, что, сортируя наночастицы по размеру, можно получать наноструктурированные материалы с усиленными оптическими характеристиками. Действительно, в работе⁴³⁷ показано, что предварительное фракционирование частиц позволяет заметно увеличить эффект УПКР. Для этого были получены пленки из наночастиц, разделенных по фракциям (в диапазоне 30–100 нм), и эксперименты подтвердили, что использование отдельных фракций приводит к росту эффекта усиления поверхностью комбинационного рассеяния на несколько порядков. На величину эффекта заметно влияет и взаимодействие наночастиц в пленке.

На рис. 16 представлена зависимость интенсивности УПКР для родамина 6G от степени покрытия поверхности подложки наночастицами. Видно, что интенсивность практически не меняется при росте степени покрытия от 0 до 0.5, затем заметно растет по мере увеличения степени покрытия до 1, после чего остается неизменной. Наличие плато говорит о том, что трехмерный ансамбль частиц ведет себя как двумерная пленка. Введение в систему соли приводит⁴³⁷ к двукратному возрастанию интенсивности сигнала УПКР. Установленные закономерности позволяют использовать наногранулированные металлические пленки в качестве сенсоров при детектировании биологических молекул.

Теперь рассмотрим оптические характеристики трехмерных упорядоченных коллоидных структур. Такие структуры обладают необычной цветовой гаммой. Во многих случаях они создают уникальную защитную окраску животных, на поверхности тела которых формируются микроструктуры из коллоидных частиц. Дифракция света на подобных структурах обеспечивает появление цветовой гаммы, отличной от формирующейся при поглощении света красителями. Иссле-

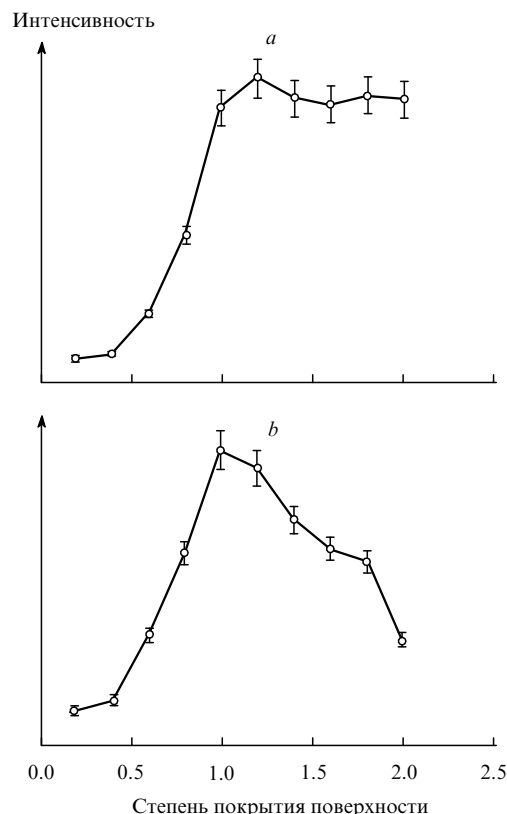


Рис. 16. Зависимость абсолютной (а) и нормированной (б) интенсивности УПКР от степени покрытия поверхности подложки наночастицами.⁴³⁷

дования оптических свойств трехмерных коллоидных структур приобрели в последнее время большое значение, поскольку коллоидные кристаллы используют в качестве сенсоров,⁴³⁸ настраиваемых дифракционных решеток,⁴³⁹ узкополосных фильтров⁴⁴⁰ и фотонных кристаллов.^{441–445} Фотонные кристаллы служат основой для разработки пигментов и создания оптических приборов нового поколения.^{446–449}

С использованием трехмерных коллоидных кристаллов открываются новые возможности в нанофотонике (поэтому их стали называть фотонными кристаллами). Нанофотоника — новая область оптики, описывающая процессы распространения, рассеяния и взаимодействия электромагнитных волн на нанометровом масштабе. Исследования в этой области посвящены изучению взаимодействия электромагнитных волн и вещества на масштабах, меньших длины волны электромагнитного излучения, и ее предметом являются, в частности, локализованные фотохимические реакции. Нанофотоника уже стимулировала развитие ряда новых технологий: созданы лазеры нового типа, разработан ряд оптических систем и физико-химических методик.⁴⁵⁰ Коллоидные кристаллы позволили экспериментально осуществить локализацию света и нашли применение в лазерной физике и химии.^{446, 447, 451–454} В последние годы показано, что фотонные кристаллы с зонной оптической структурой при тщательном подборе их параметров позволяют локализовать электромагнитное излучение, многократно рассеивающееся на наночастицах.

Фотонные кристаллы представляют собой трехмерную структуру с периодическим расположением частиц (разных фаз). Для такой системы коэффициент преломления является периодической функцией с периодом порядка длины волны

оптического излучения, а распространение в ней света подобно движению электронов в обычной кристаллической решетке. Различие коэффициентов преломления частиц и матрицы, а также упорядоченное расположение частиц приводят к сильному рассеянию электромагнитных волн определенной длины. Имеет место брэгговская дифракция, при которой волны определенной длины не могут распространяться в фотонном кристалле. На рис. 17 представлена⁴⁵⁵ зависимость пропускания коллоидного кристалла толщиной 12 мкм, образованного частицами латекса полистирола диаметром 0.23 мкм, от длины волны для различных углов падения излучения. Видно, что положение максимума про-

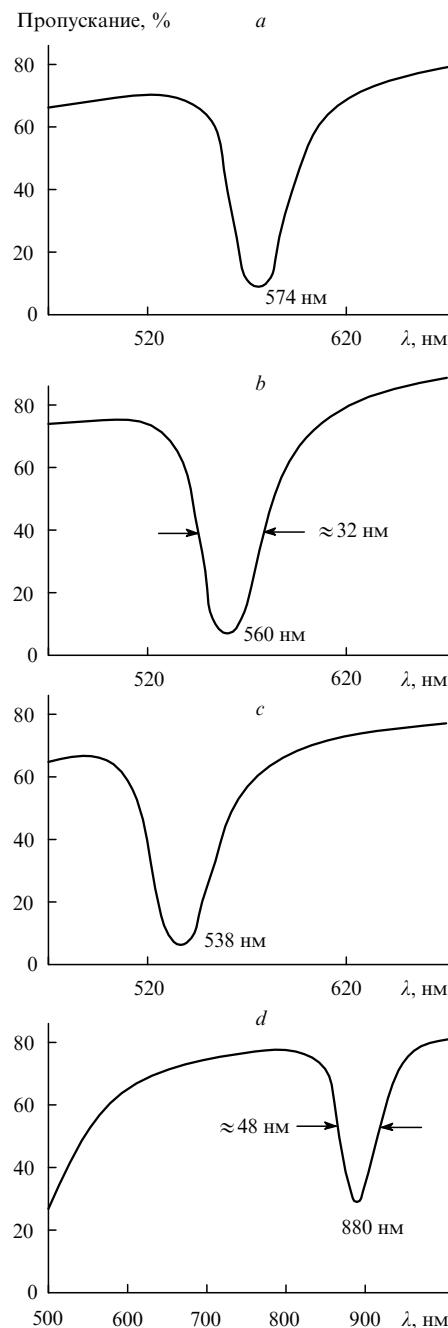


Рис. 17. Зависимость пропускания коллоидного кристалла из частиц полистирола размером 0.23 мкм (а–с) и 0.36 мкм (d) от длины волны.⁴⁵⁵

Угол падения, град: а, d — 0, b — 20, c — 40.

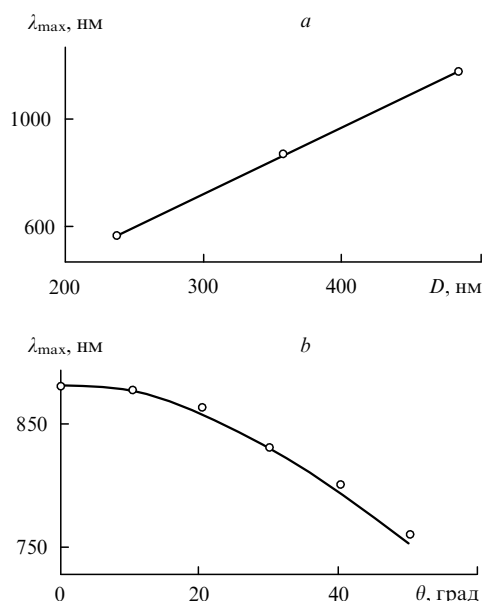


Рис. 18. Зависимости длины волны, отвечающей максимуму поглощения, от размера частиц при нулевом угле падения (*a*) и от угла падения для частиц полистирола размером 0.36 мкм (*b*).⁴⁵⁵ Линии — расчет, точки — эксперимент.

пускания (λ_{max}) сдвигается от 574 до 538 нм при изменении угла от 0 до 40°. На рис. 17, *d* представлена зависимость пропускания от длины волны для частиц латекса размером 0.36 мкм при той же толщине пластинки кристалла. Связь между λ_{max} , углом падения и расстоянием d_{111} между плоскостями (111) коллоидного кристалла описывается уравнением Брэгга

$$\lambda_{\text{max}} = 2d_{111}(n_a - \sin^2\theta)^{1/2},$$

где n_a — показатель преломления, равный 1.489 для ансамбля сфер полистирола с плотностью упаковки 0.74%. На рис. 18 приведены экспериментальные и расчетные значения λ_{max} для коллоидного кристалла из сфер полистирола.

Можно провести определенную аналогию между энергетическими зонами электронов в полупроводниках и фотонных кристаллах, однако для последних наблюдается ряд особенностей. Укажем на возможность реализации для фотонных кристаллов эффектов лазерного механизма генерации света и сверхизлучения, связанную с бозонной природой света, в соответствии с которой в одном и том же состоянии может находиться много фотонов. В настоящее время созданы^{456–458} фотонные кристаллы, в которых наблюдается локализация электромагнитных волн в диапазоне от ближней инфракрасной до ультрафиолетовой области. Для применения в лазерной физике необходимо создать фотонные кристаллы, которые можно настраивать во всем оптическом диапазоне частот электромагнитного излучения.

В фотонном кристалле видоизменяется взаимодействие атомов с электромагнитным излучением. Так, в зонных фотонных кристаллах может распространяться без потерь излучение только определенных длин волн, поэтому атомы или молекулы, для которых переходы между уровнями отвечают запрещенным длинам волн, не испытывают воздействия флуктуирующего поля вакуума, ответственного за спонтанное затухание возбужденных состояний. В результате создается связанное состояние атом–фотон. Фотон может туннелировать на несколько постоянных решетки от атома, прежде чем будет захвачен другим атомом. Как следствие, релаксация возбужденных состояний атомов в

фотонном кристалле будет подчиняться другим закономерностям, чем в случае свободных атомов и молекул.

Чаще всего для создания фотонных кристаллов используют сферы кремнезема, которые обычно упаковывают в ГЦК-решетки.^{459–461} Варьируя размер сфер, можно настраивать запрещенную полосу на желаемый диапазон. Возможна и термическая настройка запрещенной полосы;^{462, 463} получены^{464, 465} фотонные кристаллы, оптические свойства которых можно изменять под действием магнитного поля. Воздействуя внешними магнитным и электрическим полями, можно изменять структуру коллоидных кристаллов, сформированных из частиц сложного строения.⁴⁶⁵ в скрещенных электрическом и магнитном полях наблюдали мартенситный переход объемно-центрированной тетрагональной решетки в объемно-центрированную кубическую, что приводило к изменению диэлектрических характеристик кристалла. Начали создавать и обращенные фотонные кристаллы, сформированные полостями в диэлектрической среде (обычно диоксид титана).^{460, 461} Такая структура, как показывают экспериментальные данные, является оптимальной для фотонных кристаллов. К настоящему времени разработаны методы создания фотонных кристаллов из различных материалов,^{466–472} и речь уже идет о получении фотонных кристаллов с наивысшими характеристиками. Для них важную роль играет расстояние между частицами. В последнее время разработаны методы получения наночастиц, покрытых тонкой оболочкой из кремнезема.^{461, 473–476} Это открывает новые возможности регулирования оптических свойств наночастиц, так как можно варьировать размер сердцевин, толщину и состав оболочки. Сферические частицы, полученные в соответствии с описанными выше схемами, имеют небольшой разброс размеров, поэтому они являются хорошими строительными блоками для получения фотонных кристаллов. Для получения упорядоченных кристаллов из этих наночастиц применяют разные методы, но главным является метод, основанный на использовании капиллярных сил. В работе⁴¹⁵ получены упорядоченные структуры из наночастиц золота размером 50 нм, покрытых слоем кремнезема различной толщины. Примеры, иллюстрирующие изменение оптических свойств сформированных из таких частиц фотонных кристаллов при варьировании толщины SiO₂-оболочки, приведены на рис. 19.

3. Магнитные свойства

Магнитные наночастицы в силу однодоменности представляют значительный интерес, особенно при создании магнитных носителей памяти. Магнитные свойства наночастиц отличаются от свойств, присущих объемным магнитам,^{1, 6} поскольку по мере уменьшения размера частиц увеличивается доля атомов, находящихся на поверхности. На электронную и магнитную структуру этих атомов воздействует меньшее число атомов, принадлежащих частице, чем в объемном материале, но значительное число атомов дисперсионной среды (матрицы). Поверхностные эффекты могут понизить магнитный момент частиц,⁴⁷⁷ однако для «свободных» частиц железа, кобальта, никеля магнитный момент, приходящийся на один атом, возрастает⁴⁷⁸ с уменьшением размера частиц и стремится к предельному значению, который характеризуется одиночным атомом. Кроме того, магнитная анизотропия частиц превосходит объемное значение.⁴⁷⁹ Величина превышения коррелирует с увеличением орбитального магнитного момента периферийных атомов.⁴⁸⁰

Магнитные наночастицы — удобные объекты для изучения квантовых эффектов, проявляющихся на промежуточном масштабе между квантовым микроскопическим и классическим макроскопическим.⁴⁸¹ В реальных системах, однако, имеют дело с ансамблями частиц, характеризую-

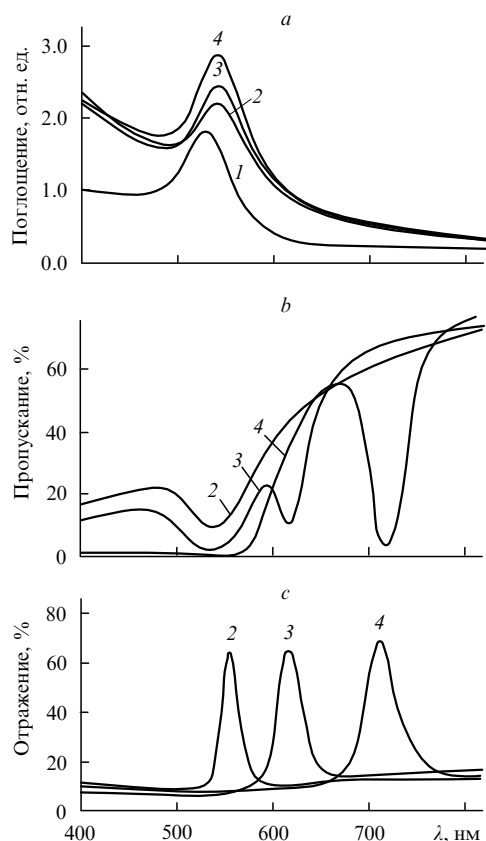


Рис. 19. Зависимость оптических характеристик фотонных кристаллов от толщины кремнеземной оболочки на наночастицах золота размером 50 нм.⁴¹⁵
Толщина оболочки, нм: 1 — 0, 2 — 70, 3 — 80, 4 — 100.

щихся различными размером и формой, что затрудняет измерение квантовых эффектов. Магнитные свойства таких систем определяются свойствами как самих частиц, так и ансамбля в целом, и эти вклады достаточно трудно разделить. По этой причине идет поиск систем, в которых можно было бы в широких пределах варьировать средний размер частиц, их распределение по размерам и расположение в пространстве. Свойства монослоев магнитных частиц зависят также от способа их формирования.

Детальное исследование магнитных свойств ансамблей наночастиц осуществлено в работе⁴⁸², авторы которой методом последовательного осаждения⁴⁸³ магнитных частиц кобальта на матрицу Al_2O_3 получили композиты с различной структурной организацией наночастиц. Были сформированы как упорядоченные слои с контролируемым расстоянием между частицами, так и случайные распределения частиц размером от 1 до 7 нм в матрице. Осаждение частиц проводили методом последовательного напыления кобальта и оксида алюминия. Данные электронной микроскопии показали, что в системе имеются изолированные сферические наночастицы, размер которых зависит от времени напыления кобальта. Таким образом были получены пленки, содержащие до 300 бислоев $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Измерения статической и динамической магнитной восприимчивости показали, что для этих систем наблюдается эффект блокировки магнитного момента, связанный с магнитной анизотропией частиц. Время переориентации магнитного момента изменяется в соответствии с зависимостью

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_b}{kT}\right),$$

где $\tau_0 \approx 10^{-10} - 10^{-13}$ с, U_b — высота энергетического барьера, и определяется взаимодействием магнитного момента частицы с фоновым и магнитным термостатами. Значение U_b зависит от константы магнитной анизотропии K_{ef} и объема частиц V

$$U_b = K_{\text{ef}} V.$$

Константа магнитной анизотропии изменяется со средним размером частиц как

$$K_{\text{ef}} = K_{\infty} + \frac{6K_s}{\langle d \rangle},$$

где K_{∞} — значение этой константы для объемного материала ($5 \cdot 10^4$ Дж $\cdot$ м $^{-3}$), постоянная $K_s = 3.3 \cdot 10^{-1}$ мДж $\cdot$ м $^{-2}$. Аналогичное увеличение магнитной анизотропии для наночастиц отмечено многими авторами.^{6, 479, 484}

В литературе неоднократно обсуждался вопрос о влиянии диполь-дипольного взаимодействия на время релаксации магнитного момента частиц. В работах^{485, 486} показано, что с увеличением числа ближайших соседей постоянная магнитной анизотропии возрастает. Однако была предложена⁴⁸⁷ модель, в которой взаимодействие между магнитными моментами приводит к уменьшению значения U_b . Экспериментальная проверка этих моделей затруднительна, поскольку достаточно сложно варьировать плотность упаковки частиц без изменения их размера. Этого удалось добиться авторам упомянутой выше работы⁴⁸² путем создания структур с разным числом слоев при одинаковом времени напыления кобальта. Были исследованы образцы, содержащие 1 и 30 монослоев частиц кобальта. Идентичность кривых намагниченности для этих образцов подтвердила совпадение размеров частиц. При этом значения температуры Кюри – Вейсса для монослойной и 30-слойной пленок различались примерно вдвое, что свидетельствовало о заметном изменении среднего межчастичного взаимодействия. Результаты измерений показали, что взаимодействие между частицами соседних слоев (расстояние между слоями 4.5 нм) приводит к заметному увеличению энергии активации, составляющему для исследованных систем ~ 200 К. Это увеличение примерно равно энергии взаимодействия между шестью ближайшими соседями в монослое.

Магнитооптические свойства наночастиц исследованы в работе²²⁵. Упорядоченные ансамбли наночастиц магнетита Fe_3O_4 и феррита кобальта CoFe_2O_4 формировали сначала на поверхности воды из их дисперсий в органических растворителях, а затем переносили на твердые подложки. Частицы, стабилизированные олеиновой кислотой, имели достаточно широкое распределение по размерам; их фракционировали, выделяя узкие фракции с размерами в диапазоне 2–10 нм (разброс 10–20%). Установлено, что степень упорядоченности структуры зависит от размера частиц: более крупные частицы (6 нм) формируют упорядоченные «кристаллы», а мелкие (2 нм) не упорядочиваются. Размер упорядоченной области может достигать нескольких микрометров. На рис. 20 показано, как напряженность внешнего магнитного поля влияет на эффект магнитного кругового дихроизма при отражении лазерного излучения от монослойных пленок. Измерения проводили при разных температурах. По разности поглощения волн с различной круговой поляризацией, в зависимости от напряженности поля, можно построить кривую намагниченности двумерного ансамбля частиц. Видно, что при комнатной температуре пленки ведут себя как суперпарамагнетики. Они не проявляют значительного гистерезиса намагниченности. Как и следовало ожидать, частицы феррита кобальта при понижении температуры пер-

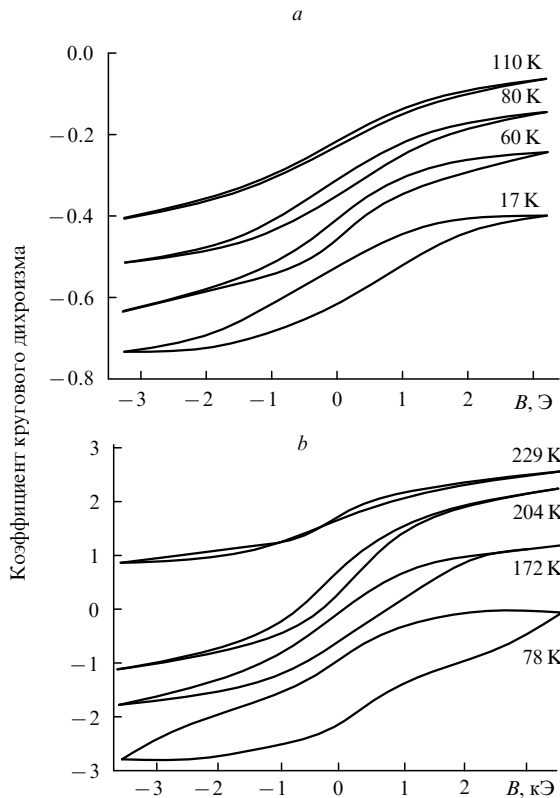


Рис. 20. Зависимости коэффициента кругового дихроизма от напряженности магнитного поля (B), измеренные при разной температуре для монослоя магнитных частиц.²²⁵
 a — частицы Fe_3O_4 размером 6 нм, b — частицы CoFe_2O_4 размером 8 нм.

выми начинают проявлять гистерезис. Температура блокировки для феррита кобальта составляет 200 К, а для магнетита — 100 К. Следует также отметить, что коэрцитивная сила для феррита кобальта больше, чем для магнетита. При осаждении нескольких слоев существенного изменения в поведении намагниченности обнаружено не было. Это указывает на то, что в рассматриваемых системах энергетический барьер, связанный с кристаллической анизотропией, выше, чем энергия диполь-дипольного взаимодействия.

4. Термические и механические свойства

Коллоидные кристаллы являются прекрасным объектом для изучения фазовых переходов. Особый интерес представляют двумерные коллоидные кристаллы. В работе⁴⁸⁸ было установлено, что переход плавления в двумерных системах отличается от перехода плавления в трехмерных кристаллах и происходит непрерывно через диссоциацию дислокационных пар. В дальнейшем было показано,^{489, 490} что формирующаяся при этом фаза не является изотропной жидкостью и необходим второй переход, вызванный образованием дисклиний, для перевода системы из так называемой гексатической фазы в изотропную жидкость. Такая двухступенчатая модель плавления называется теорией Костерлица–Таулеса–Гальперина–Нельсона–Янга (КТГНЯ). Эта теория предсказывает значения температуры, при которых система становится неустойчивой и в ней формируются топологические дефекты (дислокации и дисклинии). В работе⁴⁹¹ для проверки теории, которая не всегда подтверждалась в численных экспериментах, был изучен фазовый переход в двумерном коллоидном кристалле с хорошо определенным

магнитным взаимодействием между частицами. Исследования показали, что плавление такого кристалла идет по сценарию КТГНЯ. В экспериментах использовали частицы оксида железа размером 4.7 мкм, распределенные на поверхности воды. Ход парной функции распределения определяли при разных температурах с помощью видеокамеры. При плавлении двумерного кристалла корреляционная функция плотности при достижении некоторой температуры сначала спадала по степенному закону с показателем, определенным по теории КТГНЯ, а затем убывала в соответствии с экспоненциальной зависимостью. Прямые визуальные наблюдения показали наличие фазы, промежуточной между кристаллической и жидкой.

При исследовании кластеров пылевой плазмы был отмечен¹³⁰ двухстадийный процесс плавления двумерных упорядоченных кластеров. Численное моделирование показало, что разупорядочение различных областей кластеров происходит при разных температурах. Возможно, однако, что этот двухстадийный механизм обусловлен конечностью размера исследованных двумерных кластеров.

Важно отметить следующее обстоятельство: несмотря на большое число работ, посвященных созданию упорядоченных монослоев из наночастиц, способам определения структурных характеристик монослоев уделяют мало внимания. Так, пленки, сформированные на поверхности раздела газ–жидкость, зачастую характеризуют только визуально или плотностью упаковки частиц, определяемой из изотерм сжатия. Практически единственным структурным параметром, используемым для монослоев, является постоянная регулярной решетки. Поэтому большое значение имеет общая схема анализа структуры монослоев наночастиц, описанная в работе⁴⁹². В этой работе использованы два дополняющих друг друга метода. Свойства монослоя характеризовали с помощью парной функции распределения, наличие в нем дефектов — методом триангуляции Делоне. Этот метод в сочетании с анализом многогранников Вороного может быть применен как к двумерным, так и к трехмерным коллоидным структурам.⁴⁹³ Методика была апробирована на пленках из частиц кремнезема, сформированных на поверхности жидкой фазы. Частицы стабилизировали алкилсиланами с различной длиной углеводородного радикала, что позволяло изменять силу взаимодействия между частицами. Свойства пленок изменяли также путем варьирования состава субфазы и степени покрытия частиц адслоем алкилсилана. Энергию взаимодействия частиц на поверхности субфазы рассчитывали с учетом их ван-дер-ваальсова взаимодействия и капиллярных сил. На рис. 21 представлена зависимость плотности упаковки частиц в монослое на поверхности жидкости от энергии их взаимодействия (в

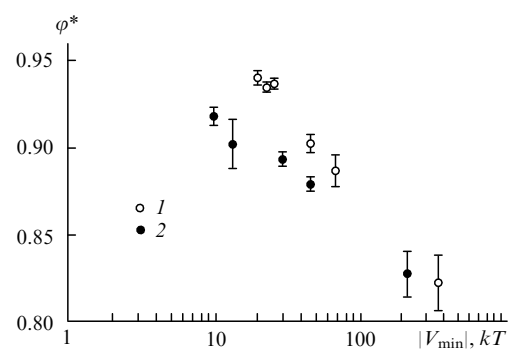


Рис. 21. Плотность упаковки наночастиц, покрытых октилтрихлорсиланом (1) и октадецилтрихлорсиланом (2), в монослое как функция энергии их взаимодействия в минимуме потенциальной ямы.⁴⁹²

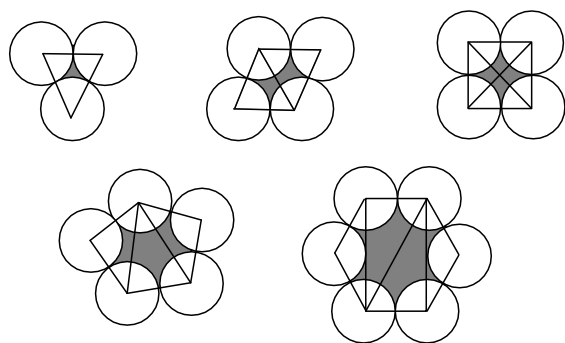


Рис. 22. Схема построения триангуляций для различных дефектов.⁴⁹² Пояснения см. в тексте.

минимуме потенциальной кривой). При реализации метода триангуляции по центрам сфер строили треугольники таким образом, чтобы через них не смогли пройти частицы. На рис. 22 приведены примеры описания пор (дефектов) различным числом треугольников (n_i). Распределение пор по размерам оказалось логарифмически нормальным. Распределение пор по размерам для монослоев частиц кремнезема на поверхностях разных жидкостей иллюстрирует рис. 23.

Указанную выше работу дополняют исследования структуры и энергетики дефектов в двумерном коллоидном кристалле из сфер полистирола размером 0.36 мкм.⁴⁹⁴ Для формирования дефектов авторы использовали специально сконструированный оптический «пинцет». Коллоидный кристалл с постоянной решетки, равной 1.1 мкм, получили

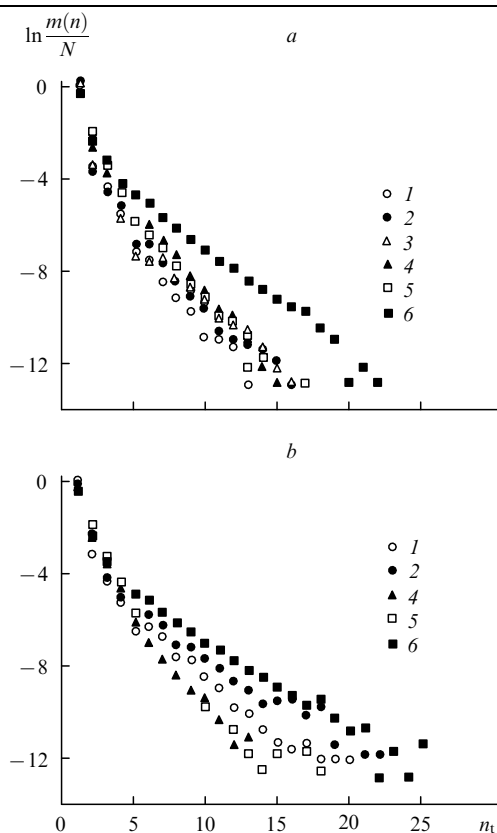


Рис. 23. Распределение пор по размерам в монослое наночастиц кремнезема, стабилизированных октилтрихлорсиланом (a) и октадецилтрихлорсиланом (b), на поверхности бензола (1), толуола (2), дихлорбензола (3), диоксана (4), метоксизтанола (5) и воды (6).⁴⁹²

путем сжатия концентрированной дисперсии между двумя пластинками из плавленного кварца, разделенными зазором 2 мкм. Движение дефектов изучали с помощью видеокамеры. Выявлены общие закономерности поведения дислокаций. Так, никогда не встречаются одиночные дислокации с координационным числом, отличным от 6 (с нарушенной координацией). Наблюдаются только дублеты, триплеты и т.д., для которых среднее координационное число равно 6. Сумма всех векторов, начинающихся на частицах с координационным числом, меньшим 6, и заканчивающихся на ближайших частицах с координационным числом, большим 6, примерно равна нулю. Это позволяет рассматривать дислокации как мультиполи с суммарным вектором Бюргерса, равным нулю.

Термическая и механическая прочность самоорганизованных ансамблей частиц и их компонентов играют важную роль, поскольку, например при использовании для катализа, они могут находиться в условиях высоких температуры и давления. Особую роль играет состав газовой атмосферы. Так, показано,⁴⁹⁵ что при повышенной температуре в атмосфере кислорода наблюдается рекристаллизация наночастиц платины или даже их распад (в атмосфере водорода или благородных газов такие процессы при тех же температурах не происходят), а плавление частиц платины размером от 5 до 20 нм, находящихся на углеродной подложке, идет уже при температуре 900 К.⁴⁹⁶ В работе⁴⁹⁷ исследовано поведение одиночных наночастиц платины размером 20 нм и их ансамблей в атмосфере кислорода. Возрастание степени кристалличности частиц наблюдали уже при 700 К. Механизм, ответственный за этот процесс, не выяснен, тогда как в атмосфере водорода и в вакууме повышение степени кристалличности обусловлено диффузией атомов в наночастицах. Адгезия исходных частиц к подложке по данным атомно-силовой микроскопии составляла ≈ 0.8 мДж·м⁻² (измеряемая сила — ≈ 10 нН). После обработки в атмосфере водорода при 700 К определить адгезию этим методом не удалось из-за ее большой величины. Наблюдаемые изменения степени кристалличности и формы частиц не могут быть объяснены их плавлением, поскольку даже с учетом зависимости температуры плавления от размера частицы диаметром 20 нм должны плавиться при 2020 К.

В последнее время стали изучать свойства не только металлической «сердцевин» наночастиц, но и покрывающих их монослоев органических веществ. Разнообразие самоорганизованных ансамблей частиц, формирующихся на плоских подложках,⁴⁹⁸ присуще и молекулярным монослоям, формирующимся на наночастицах. Эти монослои существенно влияют на свойства самоорганизованных ансамблей наночастиц. В работе⁴⁹⁹ исследованы ансамбли наночастиц серебра размером 4 нм и золота размером 3 нм, для стабилизации которых использовали октадекантиол, октантиол, пентантиол и бутантиол. Высушенные дисперсии представляли собой смеси индивидуальных частиц и коллоидных кристаллов. Анализ результатов исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии показал наличие двух переходов, один из которых отвечает плавлению кристаллов алкантиолов (монослоев), а другой — плавлению коллоидного кристалла. Эндотермический пик, отвечающий плавлению сверхрешетки частиц золота, выражен менее ярко, чем в случае наночастиц серебра, что свидетельствует о меньшей степени кристалличности коллоидного кристалла золота. Температура плавления монослоев алкантиолов на поверхности наночастиц серебра также оказалась выше, чем на наночастицах золота. Это объяснено большей долей органической фазы в случае частиц золота.

Влияние термических флуктуаций лигандной оболочки на температурную зависимость и топологию фазового перехода порядок — беспорядок в сверхрешетке наночастиц исследу-

довано также в работе⁵⁰⁰ для нанокристаллов серебра, стабилизированных алкантиолами (C_8 , C_{12} и C_{16}). Измерения угловой зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей при разных температурах показали, что для всех исследованных образцов первый дифракционный пик исчезал в достаточно узком температурном диапазоне, что указывало на установление топологического беспорядка в системе. Вблизи этой температуры пик заметно уширялся вследствие усиления колебаний в сверхрешетке. Эта картина была сходна с наблюдавшейся для обычных кристаллов. Однако выше температуры плавления поведение сверхрешетки отличалось от поведения обычных атомарных кристаллов. Для всех исследованных образцов выше температуры плавления появлялся новый пик при меньших значениях вектора рассеяния q , чем дифракционный пик для плоскости (111). Этому пику соответствует область рассеяния размером

$$\xi = \frac{2\pi}{q}.$$

С ростом температуры интенсивность пика растет, и он сдвигается в область малых q . Это указывает на формирование бинепрерывной фазы с пространственно скоррелированными областями, размер которых превышает и толщину лигандной оболочки, и размер нанокристаллов. При некоторой критической температуре T_c размер области корреляции становится бесконечно большим, причем ξ растет по степенному закону (рис. 24):

$$\xi \propto \xi_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\nu}.$$

Имеется некоторая температура T_x , при которой происходит увеличение показателя ν : он уже перестает зависеть от типа лигандной оболочки и соответствует критическому индексу в модели Изинга.

Поведение суперкристалла соответствует поведению губчатой фазы ПАВ: стабилизация обеспечивается дальнотью действующими энтропийными силами, связанными с флуктуациями лигандной «мембраны». При высокой температуре (выше температуры плавления сверхрешетки) наночастицы серебра приходят в более тесный контакт и образуют агрегаты, окруженные закрепленными на поверхности частиц углеводородными цепочками. Поведение таких систем определяется сложным соотношением ван-дер-ваальсовых сил, действующих между частицами и углеводородными цепочками.

В заключение рассмотрим необычные самоорганизованные структуры, полученные при связывании молекул алкан-

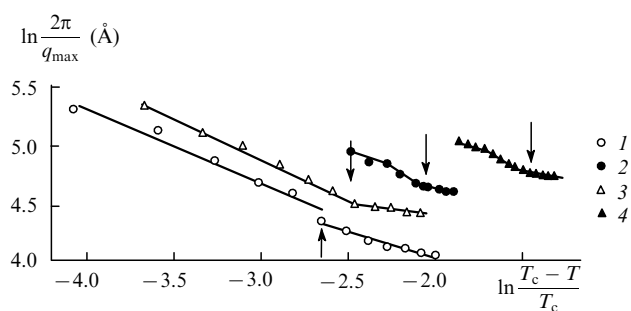


Рис. 24. Зависимость характерного размера от температуры для ансамбля стерически стабилизированных наночастиц.⁴⁹⁹ Стрелками указаны температуры перехода. Частицы стабилизированы алкантиолами, содержащими в алкильной цепи 8 (1), 12 (2, 3), 16 (4) атомов углерода; длина цепи для 2 — 41 Å, для 3 — 35 Å.

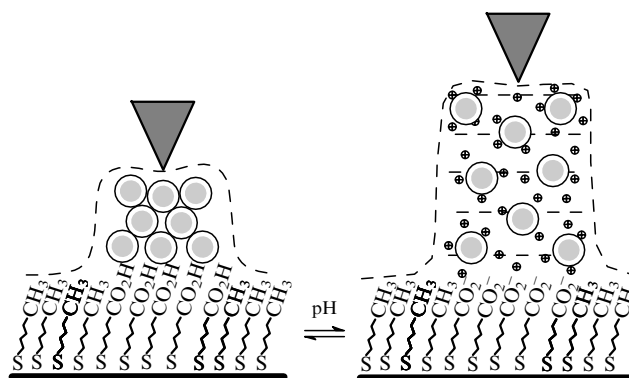


Рис. 25. Изменение размера кластера наночастиц золота в зависимости от pH раствора. Пояснения см. в тексте.

тиолов, функционализированных $COOH$ -группами (например, 11-меркаптоундекановой или 1-меркаптогексадекановой кислот) и адсорбированных на поверхности частиц золота. Такие структуры образуются за счет водородных связей концевых карбоксильных групп. Они проявляют способность к селективному пропусканию тех или иных ионов, причем такая селективность настраивается путем изменения pH раствора.⁵⁰¹ В работе⁵⁰² исследованы изменения морфологии ансамблей наночастиц, удерживаемых водородными связями, при изменении pH раствора. Для этого были получены наночастицы золота, стабилизированные функционализированными алкантиолами, и методом контактной микропечати на пластинке из золота были сформированы чередующиеся участки (размером примерно 2×2 мкм) монослоев октадецилтиолов с концевыми группами $COOH$ и CH_3 . Пластинки погружали в коллоидный раствор, содержащий наночастицы золота. В результате на участках монослоя, несущих $COOH$ -группы, осаждалось несколько слоев функционализированных частиц, тогда как на других участках частицы не осаждались. С помощью метода атомно-силовой микроскопии установлено, что при варьировании pH среды от 2 до 11 высота кластеров частиц изменялась в 2 раза (рис. 25). Эти изменения связаны с тем, что дебаевская длина для исследованных систем в несколько раз превышала расстояние между частицами, поэтому заряды на частицах экранировались лишь частично. Такие системы служат основой для создания мембран с настраиваемой проницаемостью по разным ионам и распознающих систем.

VI. Заключение

Из представленного выше анализа литературных данных видно, что последние годы ознаменовались значительными успехами в конструировании упорядоченных ансамблей наночастиц и изучении их свойств. Полученные результаты свидетельствуют о больших перспективах применения наноразмерных материалов при создании устройств нового поколения, которые могут быть использованы в различных областях — от медицины до микроэлектроники.

Вместе с тем нельзя считать окончательно решенными многие проблемы, возникшие при изучении ансамблей наноразмерных частиц. Не разработаны эффективные методы получения ансамблей монодисперсных частиц; возникают сложности при управлении поведением наночастиц на межфазных поверхностях (можно сказать, что получены лишь предварительные результаты); имеются большие пробелы в описании физико-химических свойств упорядоченных ансамблей наночастиц, учитывающем проявление коллектив-

ных эффектов, поскольку большинство теорий все еще базируется на одночастичном приближении. Однако можно надеяться, что в результате интенсивных исследований ансамблей наночастиц в ближайшее время будут достигнуты новые успехи в изучении их физико-химических свойств.

Автор выражает благодарность В.М.Рудому за помощь в подготовке обзора.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32513) и Президиума РАН (программа «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов»).

Литература

1. Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
2. С.А.Непийко. *Физические свойства малых металлических частиц*. Наукова думка, Киев, 1985
3. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
4. В.И.Ролдугин. *Успехи химии*, **69**, 699 (2000)
5. Б.Д.Сумм, Н.И.Иванова. *Успехи химии*, **69**, 995 (2000)
6. И.П.Суздалев, П.И.Суздалев. *Успехи химии*, **70**, 203 (2001)
7. Г.Б.Сергеев. *Успехи химии*, **70**, 915 (2001)
8. Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **72**, 967 (2003)
9. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Нанокристаллические материалы*. Москва, Физматлит, 2001
10. P.Jensen. *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1695 (1999)
11. С.В.Карпов, В.В.Слабко. *Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов*. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2003
12. A.Globus, C.W.Bauschlicher, J.Han, R.L.Jaffe, C.Levit, D.Srivastava. *Nanotechnology*, **9**, 192 (1998)
13. A.Martino, S.A.Yamanaka, J.S.Kawola, D.A.Loy. *Chem. Mater.*, **9**, 423 (1997)
14. S.Bharathi, N.Fishelson, O.Lev. *Langmuir*, **15**, 1929 (1999)
15. T.K.Kundu, D.Chakravorty. *Appl. Organomet. Chem.*, **13**, 363 (1999)
16. N.Sanz, A.-C.Gaillot, Y.Usson, P.I.Baldeck, A.Ibanez. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2723 (2000)
17. G.De, G.Mattei, C.Sada, G.Battaglin, A.Quaranta. *Chem. Mater.*, **12**, 2157 (2000)
18. A.P.Rao, G.M.Pajohk, A.V.Rao. *J. Mater. Synth. Proc.*, **9**, 11 (2001)
19. M.L.Anderson, C.A.Morris, R.M.Strud, C.I.Merzbacher, D.R.Rolison. *Langmuir*, **15**, 674 (1999)
20. D.SchmeiBer, O.Böhme, A.Yfantis, T.Heller, D.R.Batchelor, I.Lundstrom, A.L.Spetz. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 380 (1999)
21. T.Kawasaki, Y.Takai, R.Shimizu. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3509 (2001)
22. C.P.Collier, T.Vossmeier, J.R.Heath. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 371 (1998)
23. C.Wang, Y.Li, X.Bu, N.Zheng, O.Zivkovic, C.-S.Yang, P.Feng. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11506 (2001)
24. H.Wu, N.Bowden, G.M.Whitesides. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3222 (1999)
25. S.R.J.Olover, T.D.Clark, N.Bowden, G.M.Whitesides. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8119 (2001)
26. И.Ф.Ефремов. *Периодические коллоидные структуры*. Химия, Ленинград, 1971
27. Y.Xia, B.Gates, Y.Yin, Y.Lu. *Adv. Mater.*, **12**, 693 (2000)
28. S.Matsushita, T.Miwa, A.Fujishima. *Langmuir*, **13**, 2582 (1997)
29. J.L.Fransaer, R.M.Penner. *J. Phys. Chem.*, **103**, 7643 (1999)
30. M.Alejandro-Arellano, T.Ung, A.Blanco, P.Mulvaney, L.M.Liz-Marzan. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 257 (2000)
31. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. *Поверхностные силы*. Наука, Москва, 1985
32. P.de Gennes. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **27**, 189 (1987)
33. S.Ramakrishnan, C.F.Zukoski. *J. Chem. Phys.*, **113**, 1237 (2000)
34. B.A.Korgel, D.Fitzmaurice. *Phys. Rev. B*, **59**, 14191 (1999)
35. S.Hachisu, K.Takano. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 233 (1982)
36. R.Williams, R.S.Crandall. *Phys. Lett. A*, **48**, 225 (1974)
37. W.Y.Shih, I.A.Aksay, R.Kikuchi. *J. Chem. Phys.*, **86**, 5127 (1987)
38. C.G.de Kruif, P.W.Row, J.W.Jansen, A.Vrij. *J. Phys. C*, **46**, 295 (1985)
39. P.N.Pusey, W.van Megen. *Nature (London)*, **320**, 340 (1986)
40. A.R.Denton, H.Lowen. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 469 (1998)
41. L.Beloni. *J. Chem. Phys.*, **85**, 519 (1986)
42. S.Kahn, T.L.Morton, D.Ronis. *Phys. Rev. A*, **35**, 4295 (1987)
43. G.F.Wang, S.K.Lai. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3645 (1999)
44. S.K.Lai, W.P.Peng, G.F.Wang. *Phys. Rev. E*, **63**, 041511 (2001)
45. J.Groenewold, W.K.Kegel. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11702 (2001)
46. W.van Megen, S.M.Underwood. *Nature (London)*, **362**, 616 (1993)
47. R.J.Speedy. *J. Chem. Phys.*, **100**, 6684 (1994)
48. M.D.Rintoul, S.Torquato. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4198 (1996)
49. W.K.Kegel. *Langmuir*, **16**, 939 (2000)
50. B.J.Alder, W.G.Hoover, D.A.Yung. *J. Chem. Phys.*, **49**, 3688 (1968)
51. Y.Monovoukas, A.P.Gast. *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 533 (1989)
52. G.A.McConnell, A.P.Gast. *Phys. Rev. E*, **54**, 5447 (1996)
53. H.M.Lindsay, P.M.Chaikin. *J. Chem. Phys.*, **76**, 3774 (1982)
54. E.Liniger, R.Raj. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 843 (1987)
55. S.Hachisu, S.Yoshimura. *Nature (London)*, **283**, 188 (1980)
56. S.Yoshimura, S.Hachisu. *J. Phys. Colloq.*, **C3**, 46, 115 (1987)
57. W.Y.Shih, W.-H.Shih, I.A.Aksay. *J. Chem. Phys.*, **90**, 4506 (1989)
58. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Статистическая физика*. Наука, Москва, 1976
59. S.Ichimar. *Rev. Mod. Phys.*, **54**, 1017 (1982)
60. J.H.Chu, I.Lin. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 4009 (1994)
61. V.E.Fortov, A.P.Nefedov, O.F.Petrov, A.A.Samarian, A.V.Chernyshov, A.M.Lipaev. *Письма в ЖЭТФ*, **63**, 176 (1996)
62. В.Е.Фортов, А.П.Нефедов, О.Ф.Петров, А.А.Самарян, А.В.Чернышев. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **111**, 467 (1997)
63. В.Н.Цитович. *Успехи физ. наук*, **167**, 57 (1997)
64. С.П.Баканов, Б.В.Дерягин, В.И.Ролдугин. *Успехи физ. наук*, **129**, 256 (1979)
65. V.I.Roldughin, V.M.Zhdanov. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **98**, 121 (2002)
66. В.В.Балабанов, Л.М.Василяк, С.П.Ветчинин, А.П.Нефедов, Д.Н.Поляков, В.Е.Фортов. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **119**, 99 (2001)
67. В.Е.Фортов, А.П.Нефедов, О.Ф.Петров, А.А.Самарян, Я.К.Ходаатаев, А.В.Чернышев. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **116**, 1601 (1999)
68. Д.Н.Герасимов, О.А.Синкевич. *Теплофизика высоких температур*, **37**, 853 (1999)
69. Г.Е.Астрахарчик, А.И.Белоусов, Ю.Е.Лозовик. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **116**, 1300 (1999)
70. M.Dijkstra, R.van Roij, R.Evans. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2268 (1998)
71. A.Vrij. *Pure Appl. Chem.*, **48**, 471 (1976)
72. G.A.Vliegthart, H.N.W.Lekkerkerker. *J. Chem. Phys.*, **111**, 4153 (1999)
73. S.M.Ilett, A.Orrock, W.C.K.Poon, P.Pusey. *Phys. Rev. E*, **51**, 1344 (1995)
74. H.N.W.Lekkerkerker, W.C.K.Poon, P.N.Pusey, A.Stroobants, P.Warren. *Europhys. Lett.*, **20**, 559 (1992)
75. N.A.M.Verhaegh, D.Ashnagi, H.N.W.Lekkerkerker, M.Giglio, L.Cipelletti. *Physica A*, **242**, 104 (1997)
76. Y.Mao, M.E.Cates, H.N.W.Lekkerkerker. *Physica A*, **222**, 10 (1995)
77. G.A.Vliegthart, A.van Blaaderen, H.N.W.Lekkerkerker. *Faraday Discuss.*, **112**, 173 (1999)
78. E.K.Hobbie. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 3996 (1998)
79. M.Adams, S.Dogic, S.L.Keller, S.Fraden. *Nature (London)*, **393**, 349 (1998)
80. K.Yaman, C.Jepesen, C.M.Marques. *Europhys. Lett.*, **42**, 221 (1998)
81. P.Bolhuis, D.Frenkel. *J. Chem. Phys.*, **101**, 9869 (1994)
82. M.Schmidt. *Phys. Rev. E*, **63**, 050201 (2001)
83. L.Onsager. *Anal. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949)
84. I.Langmuir. *J. Chem. Phys.*, **6**, 873 (1938)
85. M.P.B.van Bruggen, J.K.G.Dhont, H.N.W.Lekkerkerker. *Macromolecules*, **32**, 2256 (1999)
86. X.M.Dong, T.Kimura, J.F.Revol, D.G.Gray. *Langmuir*, **12**, 2076 (1996)

87. T.Folda, H.Hoffmann, H.Chanzy, P.Smith. *Nature (London)*, **333**, 55 (1988)
88. А.В.Казначеев, А.Ю.Ковалевский, И.А.Ронова, А.С.Сонин. *Коллоид. журн.*, **62**, 606 (2000)
89. F.M.van der Kooy, H.N.W.Lekkerkerker. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7829 (1998)
90. F.M.van der Kooy, D.van der Beek, H.N.W.Lekkerkerker. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1696 (2001)
91. M.A.Bates, D.Frenkel. *J. Chem. Phys.*, **110**, 6553 (1999)
92. J.-C.Loudet, P.Barois, P.Poulin. *Nature (London)*, **407**, 611 (2000)
93. P.Fabre, C.Casagrande, M.Veyssie, V.Cabuil, R.Massart. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 539 (1990)
94. C.Quilliet, V.Ponsinet, V.Cabuil. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3566 (1994)
95. C.Menager, L.Belloni, V.Cabuil, M.Dubois, T.Gulik-Krzywicki, Th.Zemb. *Langmuir*, **12**, 3516 (1996)
96. W.Wang, S.Efrima, O.Regev. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5613 (1999)
97. C.Smits, J.S.van Duijneveldt, J.K.G.Dhont, H.N.W.Lekkerkerker, W.J.Briels. *Phase Transitions*, **21**, 157 (1990)
98. T.Palberg, M.Würth, J.Schwarz, P.Leiderer. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **98**, 6 (1995)
99. M.Würth, J.Schwarz, F.Culis, P.Leiderer, T.Palberg. *Phys. Rev. E*, **52**, 6415 (1995)
100. M.S.Ripoll, C.F.Tejero, M.Baus. *Physica A*, **234**, 311 (1996)
101. E.J.Meijer, D.Frenkel. *J. Chem. Phys.*, **94**, 2269 (1991)
102. J.M.A.Hofman, H.J.H.Clerck, P.P.J.M.Schram. *Phys. Rev. E*, **62**, 8212 (2000)
103. И.В.Мелихов, Е.Н.Китова, А.Н.Каменская, Э.Д.Козловская, Н.Б.Михеев, С.А.Кулюхин. *Коллоид. журн.*, **59**, 780 (1997)
104. *Clusters and Colloids. From Theory to Applications*. (Ed. G.Schmid). VCH, Weinheim, 1994
105. *Nanoparticles and Nanostructured Films/Preparation, Characterization and Applications*. (Ed. J.H.Fendler). Wiley-VCH, Weinheim, 1998
106. P.M.Tessier, O.D.Velev, A.T.Kalambur, A.M.Lenhoff, J.F.Rabolt, E.W.Kaler. *Adv. Mater.*, **13**, 396 (2001)
107. B.Gates, Y.Xia. *Adv. Mater.*, **12**, 1329 (2000)
108. H.Andersson, W.van der Wijngaart, G.Stemme. *Electrophoresis*, **22**, 249 (2001)
109. H.Weller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1079 (1996)
110. C.B.Murray, C.R.Kagan, M.G.Bawendi. *Science*, **270**, 1335 (1995)
111. S.Sun, C.B.Murray, D.Weller, L.Folks, A.Moser. *Science*, **287**, 1989 (2000)
112. R.Micheletto, H.Fukuda, M.Ohtsu. *Langmuir*, **11**, 3333 (1995)
113. N.D.Denkov, O.D.Velev, P.A.Kralchevsky, I.B.Ivanov, H.Yoshimura, K.Nagayama. *Langmuir*, **8**, 3183 (1992)
114. S.Rakers, L.F.Chi, H.Fuchs. *Langmuir*, **13**, 7121 (1997)
115. T.Yonezawa, S.Onoue, N.Kimizuka. *Langmuir*, **17**, 2291 (2001)
116. S.He, J.Yao, P.Jiang, D.Shi, H.Zhang, S.Xie, S.Pang, H.Gao. *Langmuir*, **17**, 1571 (2001)
117. J.S.Yin, Z.L.Wang. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2570 (1997)
118. L.Motte, F.Billoudet, E.Lacaze, M.P.Pileni. *Adv. Mater.*, **8**, 1018 (1996)
119. B.A.Korgel, D.Fitzmaurice. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3531 (1998)
120. W.Wang, S.Efrima, O.Regev. *Langmuir*, **14**, 602 (1998)
121. N.Dingenouts, M.Ballauff. *Langmuir*, **15**, 3283 (1999)
122. V.Russier, C.Petit, J.Legrand, M.P.Pileni. *Phys. Rev. B*, **62**, 3910 (2000)
123. A.J.Rondinone, A.S.C.Samia, Z.J.Zhang. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7919 (2000)
124. S.H.Sun, C.B.Murray. *J. Appl. Phys.*, **85**, 4325 (1999)
125. J.Legrand, C.Petit, D.Bazin, M.P.Pileni. *Appl. Surf. Sci.*, **164**, 186 (2000)
126. P.C.Ohara, D.V.Leff, J.R.Heath, W.M.Gelbart. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3466 (1995)
127. R.P.Andres, J.D.Bielefeld, J.I.Henderson, D.B.James, V.R.Lolagunta, C.P.Kubiak, W.J.Mahoney, R.G.Osifchin. *Science*, **273**, 1690 (1996)
128. P.C.Ohara, J.R.Heath, W.M.Gelbart. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1077 (1997)
129. P.C.Ohara, W.M.Gelbart. *Langmuir*, **14**, 3418 (1998)
130. P.Moriarty, M.D.R.Taylor, M.Brust. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 248303 (2002)
131. M.Green, S.Norager, P.Moriarty, M.Motevalli, P.O'Brien. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1939 (2000)
132. Z.L.Wang, S.A.Harfenist, I.Vezmar, R.L.Wetten, J.Bentley, N.D.Evans, K.B.Alexander. *Adv. Mater.*, **10**, 808 (1998)
133. S.A.Harfenist, Z.L.Wang, M.M.Alvarez, I.Vezmar, R.L.Wetten. *J. Phys. Chem.*, **100**, 13904 (1996)
134. L.O.Brown, J.E.Hutchison. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8911 (2001)
135. A.Courty, O.Araspin, C.Fermon, M.P.Pileni. *Langmuir*, **17**, 1372 (2001)
136. P.Hanarp, D.S.Sutherland, J.Gold, B.Kasemo. *Colloids Surf., A*, **214**, 23 (2003)
137. G.Schmid. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1077 (1998)
138. S.Chen. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 663 (2000)
139. V.L.Colvin, A.N.Goldstein, A.P.Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5221 (1992)
140. H.Haidara, K.Mougin, J.Schultz. *Langmuir*, **17**, 1432 (2001)
141. G.Bar, S.Rubin, R.W.Cutts, T.N.Taylor, T.A.Zawodzinski. *Langmuir*, **12**, 1172 (1996)
142. R.H.Therill, T.A.Postlethwaite, C.H.Chen, C.D.Poon, A.Terzis, A.Chen, J.E.Hutchison, M.R.Clark, G.Wignall, J.D.Londono, R.Superfine, M.Falvo, C.S.Johnson, E.T.Samulski, R.W.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12537 (1995)
143. L.H.Dubois, R.G.Nuzzo. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 437 (1992)
144. L.Cusack, R.Rizza, A.Gorelov, D.Fitzmaurice. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 848 (1997)
145. S.Bharathi, M.Nogami, O.Lev. *Langmuir*, **17**, 2602 (2001)
146. X.M.Lin, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde. *Chem. Mater.*, **11**, 198 (1999)
147. X.M.Lin, G.M.Wang, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5488 (1999)
148. M.Brust, D.Bethel, D.J.Schiffrin, J.K.Kiely. *Adv. Mater.*, **7**, 795 (1995)
149. T.Prozorov, R.Prozorov, A.Gedanken. *Adv. Mater.*, **10**, 1529 (1998)
150. D.I.Gittings, D.Bethel, R.J.Nichols, D.J.Schiffrin. *Adv. Mater.*, **11**, 737 (1999)
151. J.P.Novak, D.L.Feldheim. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3979 (2000)
152. R.P.Andres, D.J.Bielefeld, J.I.Henderson, D.B.Janes, V.R.Kolagunta, C.P.Kubiak, W.J.Mahoney, R.C.Osifchin. *Science*, **273**, 1690 (1999)
153. K.S.Mayya, V.Patil, M.Sastry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1757 (2000)
154. W.Shenton, S.A.Devis, S.Mann. *Adv. Mater.*, **11**, 449 (1999)
155. C.J.Loweth, W.B.Caldwell, X.Peng, A.P.Alivisatos, P.G.Schultz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1808 (1999)
156. A.K.Bodal, V.M.Rotello. *Langmuir*, **16**, 9527 (2000)
157. Y.Kim, R.C.Johnson, J.T.Hupp. *Nano Lett.*, **1**, 165 (2001)
158. C.Sanchez, G.Soler-Illia, F.Ribot, T.Lalot, C.R.Mayer, V.Cabuil. *Chem. Mater.*, **13**, 3061 (2001)
159. C.R.Mayer, S.Neuve, V.Cabuil. *Adv. Mater.*, **14**, 595 (2002)
160. J.E.Martin, J.P.Wilcoxon, J.Odinek, P.Provencio. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9475 (2000)
161. J.Fink, J.Kiely, D.Bethel, D.J.Schiffrin. *J. Chem. Mater.*, **10**, 922 (1998)
162. P.Bartlett, R.H.Ottewill, P.N.Pusey. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3801 (1992)
163. M.D.Eldridge, P.A.Madden, D.Frenkel. *Nature (London)*, **365**, 35 (1993)
164. C.J.Kiely, J.Fink, M.Brust, D.Bethel, D.J.Schiffrin. *Nature (London)*, **396**, 444 (1998)
165. S.V.Anishchik, N.N.Medvedev. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4314 (1995)
166. M.Antonietti, J.Hartmann, M.Neese, U.Seifert. *Langmuir*, **16**, 7634 (2000)
167. J.J.Gray, R.T.Bonnecaze. *J. Chem. Phys.*, **114**, 1366 (2001)
168. J.J.Gray, D.H.Klein, R.T.Bonnecaze, B.A.Korgel. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4430 (2000)
169. J.J.Gray, D.H.Klein, B.A.Korgel, R.T.Bonnecaze. *Langmuir*, **17**, 2317 (2001)
170. B.J.Alder, T.E.Wainwright. *Phys. Rev.*, **127**, 359 (1962)
171. A.Jaster. *Phys. Rev. E*, **59**, 2594 (1999)
172. W.Vermöhlen, N.Ito. *Phys. Rev. E*, **51**, 14636 (1995)
173. M.R.Sadr-Lahijany, P.Ray, H.E.Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3206 (1997)
174. J.Talbot, P.Schaaf. *Phys. Rev. A*, **40**, 422 (1989)
175. J.van de Lagemaat, K.D.Benkstein, A.J.Frank. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12433 (2001)

176. M.Hosino, H.Nakano, H.Kimura. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**, 1709 (1979)
177. P.A.Forsyth, S.Marcelja, D.J.Mitchell, B.W.Ninham. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **9**, 37 (1978)
178. J.Tang, S.Fraden. *Liq. Cryst.*, **19**, 459 (1995)
179. Z.Dogic, S.Fraden. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2417 (1997)
180. G.F.Grom, D.J.Lockwood, J.P.McCaffrey, H.J.Labbe, P.M.Fauchet, B.White, J.Diener, D.Kovalev, F.Koch, L.Tsybeskov. *Nature (London)*, **407**, 358 (2000)
181. X.Peng, L.Manna, Y.Yang, J.Wickham, E.Scher, A.Kadavanich, A.P.Alivisatos. *Nature (London)*, **404**, 59 (2000)
182. B.Nikoobakht, Z.L.Wang, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8635 (2000)
183. P.A.Kralchevsky, K.Nagayama. *Langmuir*, **10**, 23 (1994)
184. P.A.Kralchevsky, N.D.Denkov, V.N.Paunov, O.D.Velev, I.B.Ivanov, H.Yoshimura, K.Nagayama. *J. Phys. C*, **6**, A395 (1994)
185. J.Legrand, A.Ngo, C.Petit, M.P.Pileni. *Adv. Mater.*, **13**, 58 (2001)
186. C.Petit, A.Taleb, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1805 (1999)
187. M.Giersig, M.Hilgendorff. *J. Phys. D*, **32**, L111 (1999)
188. M.Hilgendorff, B.Tesche, M.Giersig. *Aust. J. Chem.*, **54**, 497 (2001)
189. M.A.Hayes, N.A.Polson, A.A.Garcia. *Langmuir*, **17**, 2866 (2001)
190. J.Legrand, C.Petit, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5643 (2001)
191. K.Loudiyi, B.J.Ackerson. *Physica A*, **184**, 26 (1992)
192. H.R.Krishnamurthy. *J. Indian Inst. Sci.*, **76**, 465 (1996)
193. K.Lin, J.C.Crocker, V.Prasad, A.Schofield, D.A.Weitz, T.C.Lubensky, A.Yodh. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1770 (2000)
194. A.C.Templeton, W.P.Wuelfing, R.W.Murray. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 27 (2000)
195. N.D.Denkov, O.D.Velev, P.A.Kralchevsky, I.B.Ivanov, H.Yoshimura, K.Nagayama. *Nature (London)*, **361**, 26 (1993)
196. A.S.Dimitrov, K.Nagayama. *Langmuir*, **13**, 1303 (1993)
197. D.J.Norris, Y.A.Vlasov. *Adv. Mater.*, **13**, 371 (2001)
198. C.Damle, A.Gole, M.Sastry. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1389 (2000)
199. Y.C.Tian, J.H.Fendler. *Chem. Mater.*, **8**, 969 (1996)
200. B.O.Dabbousi, C.B.Murray, M.F.Rubner, M.G.Bawendi. *Chem. Mater.*, **6**, 216 (1994)
201. Gy.Tolnai, F.Csempesz, M.Kabai-Faix, E.Kalman, Zs.Keresztes, A.L.Kovacs, J.J.Ramsden, Z.Horvolgyi. *Langmuir*, **17**, 2683 (2001)
202. J.R.Heath, C.M.Knobler, D.V.Leff. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 189 (1997)
203. K.Abe, T.Hanada, T.Yamaguchi, H.Takiguchi, H.Nagasawa, M.Nakamoto, K.Yase. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **322**, 173 (1998)
204. X.Zhou, J.Li, C.Liu. *J.Sci. China, Ser. B*, **45**, 358 (2002)
205. B.Kim, S.L.Tripp, A.Wei. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7955 (2001)
206. L.Maya, G.Muralidharan, T.G.Thundat, E.A.Kenik. *Langmuir*, **16**, 9151 (2000)
207. Z.L.Wang. *Aust. J. Chem.*, **54**, 153 (2001)
208. K.Muramatsu, M.Takahashi, K.Tajima, K.Kobayashi. *J. Colloid Interface Sci.*, **242**, 127 (2001)
209. Y.Jin, S.Dong. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1040 (2002)
210. K.V.Sarathy, J.P.Thomas, J.P.Kulkarni, C.N.R.Rao. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 399 (1999)
211. A.Kumar, A.B.Mandale, M.Sastry. *Langmuir*, **16**, 6921 (2000)
212. M.Brust, N.Stuhr-Hansen, K.Nøgaard, J.B.Christensen, L.K.Nielsen, T.Bjørnholm. *Nano Lett.*, **1**, 189 (2001)
213. C.P.Collier, R.J.Saykally, J.J.Shiang, S.E.Henrichs, J.R.Heath. *Science*, **277**, 1978 (1997)
214. T.Hassenkam, K.Nøgaard, L.Iversen, C.J.Kelly, M.Brust, T.Bjørnholm. *Adv. Mater.*, **14**, 1126 (2002)
215. S.-W.Chung, G.Markovich, J.R.Heath. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6685 (1998)
216. F.C.Meldrum, N.A.Kotov, J.H.Fendler. *Mater. Sci. Eng., C*, **3**, 149 (1995)
217. W.Wang, X.Chen, S.Efrima. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7238 (1999)
218. S.H.Im, Y.T.Lim, D.J.Suh, O.O.Park. *Adv. Mater.*, **14**, 1367 (2002)
219. K.Nakahama, H.Kawaguchi, K.Fujimoto. *Langmuir*, **16**, 7882 (2000)
220. S.Chen. *Adv. Mater.*, **12**, 186 (2000)
221. S.Chen. *Langmuir*, **17**, 2878 (2001)
222. W.Li, R.Xu, L.Wang, H.Cui, S.Xi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **337**, 185 (1999)
223. F.C.Meldrum, N.A.Kotov, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4506 (1994)
224. S.Lefebvuer, C.Menager, V.Cabuil, M.Assenheimer, F.Gallet, C.Flament. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2733 (1998)
225. T.Fried, G.Shemer, G.Markovich. *Adv. Mater.*, **13**, 1158 (2001)
226. S.Chang, C.Shin, C.Chen, C.Lai, C.R.C.Wang. *Langmuir*, **15**, 701 (1999)
227. H.Maeda, Y.Maeda. *Langmuir*, **12**, 1446 (1996)
228. B.A.Korgel, D.Fitzmaurice. *Adv. Mater.*, **10**, 661 (1998)
229. F.Kim, S.Kwan, J.Akana, P.Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4360 (2001)
230. D.Yogev, S.Efrima. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5754 (1988)
231. H.Schwartz, Y.Harel, S.Efrima. *Langmuir*, **17**, 3884 (2001)
232. K.S.Mayya, M.Sastry. *Langmuir*, **15**, 1902 (1999)
233. D.Wyrwa, N.Beyer, N.Schmid. *Nano Lett.*, **2**, 419 (2002)
234. A.Kumar, S.Mandal, S.P.Mathew, P.R.Selvakannan, A.B.Mandale, R.V.Chaudhair, M.Sastry. *Langmuir*, **18**, 6478 (2002)
235. S.D.Sathaye, K.R.Patil, D.V.Paranjape, A.Mitra, S.V.Awate, A.B.Mandale. *Langmuir*, **16**, 3487 (2000)
236. R.Aveyard, J.H.Clint, D.Nees, N.Quirke. *Langmuir*, **16**, 8820 (2000)
237. R.Aveyard, J.H.Clint, D.Nees, V.N.Paunov. *Langmuir*, **16**, 1696 (2000)
238. R.K.Iler. *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 569 (1966)
239. N.A.Kotov, I.Dekany, H.J.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13065 (1995)
240. E.Hao, T.Lian. *Langmuir*, **16**, 7879 (2000)
241. T.Ung, L.M.Liz-Marzan, P.Mulvaney. *J. Phys. Chem., B*, **105**, 3441 (2001)
242. A.A.Mamedov, A.Belov, M.Giersig, N.N.Mamedova, N.A.Kotov. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7738 (2001)
243. A.K.Newman, J.M.Liu. *J. Appl. Phys.*, **82**, 4637 (1997)
244. M.R.Geller. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 110 (1997)
245. R.R.Bhat, D.A.Fischer, J.Genzer. *Langmuir*, **18**, 5640 (2002)
246. C.A.Mirkin, R.L.Letsinger, R.C.Mucic, J.J.Storhoff. *Nature (London)*, **382**, 607 (1996)
247. J.J.Storhoff, C.A.Mirkin. *Chem. Rev.*, **99**, 1849 (1998)
248. A.P.Alivisatos, K.P.Johnsson, X.Peng, T.E.Wilson, C.J.Loweth, M.P.Bruchez, P.G.Schultz. *Nature (London)*, **382**, 609 (1996)
249. E.T.Kisak, M.T.Kennedy, D.Trommeshauser, J.A.Zasadzinski. *Langmuir*, **16**, 2825 (2000)
250. S.Mann, W.Shenton, M.Li, S.Connolly, D.Fitzmaurice. *Adv. Mater.*, **12**, 147 (2000)
251. S.Connolly, S.Cobbe, D.Fitzmaurice. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2222 (2001)
252. S.Connolly, D.Fitzmaurice. *Adv. Mater.*, **11**, 1202 (1999)
253. D.Fitzmaurice, S.N.Rao, J.A.Prece, J.F.Stoddart, S.Wenger, N.Zaccheroni. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1147 (1999)
254. D.Ryan, S.N.Rao, H.Rensmo, D.Fitzmaurice, J.A.Prece, S.Wenger, J.F.Stoddart, N.Zaccheroni. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6252 (2000)
255. S.Brown. *Nano Lett.*, **1**, 391 (2001)
256. J.Zhang, A.Alsayed, K.H.Lin, S.Sanyal, W.-J.Pao, V.S.K.Balagurusamy, P.A.Heiney, A.G.Yodh. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3176 (2002)
257. R.M.Bright, M.D.Musick, M.J.Natan. *Langmuir*, **14**, 5695 (1998)
258. G.Schmid, M.Baumle, N.Beyer. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 181 (2000)
259. S.M.Marinakos, L.C.Brousseau, A.Jones, D.L.Feldheim. *Chem. Mater.*, **10**, 1214 (1998)
260. J.Schmitt, G.Decher, W.J.Dressik, S.L.Brandow, R.E.Geer, R.Shaahidhar, J.M.Calvert. *Adv. Mater.*, **9**, 61 (1997)
261. P.Alivisatos. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 3 (2000)
262. A.D.Lazardies, G.C.Schatz. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 460 (2000)
263. M.L.Sauthier, R.L.Carroll, C.B.Gormn, S.Franzen. *Langmuir*, **18**, 1825 (2002)
264. J.J.Storhoff, R.Elghanian, R.C.Mucic, C.A.Mirkin, R.L.Letsinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1959 (1998)
265. O.D.Velev, E.W.Kaler. *Langmuir*, **15**, 3693 (1999)
266. N.G.Khlebtsov, V.A.Bogatyrev, L.A.Dykman, Ya.M.Krasnov, A.G.Melnikov. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. AND*, **10**, 172 (2002)
267. A.B.Богатырев, Л.А.Дыкман, Я.М.Краснов, В.К.Плотников, Н.Г.Хлебцов. *Коллоид. журн.*, **64**, 671 (2002)
268. T.A.Taton, R.C.Mucic, C.A.Mirkin, R.Letsinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6305 (2000)

269. B.Koltover, J.O.Rädler, C.R.Safinya. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1991 (1999)
270. S.Nomura, N.Kajimura, K.Matoba, T.Miyata, R.Ortenberg, M.Mevarech, H.Kamikubo, M.Kataoka, Y.Harada. *Langmuir*, **15**, 214 (1999)
271. S.A.Davis, M.Dreulmann, K.H.Rhodes, B.Zhang, S. Mann. *Chem. Mater.*, **13**, 3218 (2001)
272. S.Mann. *J. Mater. Chem.*, **5**, 935 (1995)
273. S.Mann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3953 (1997)
274. M.Antonietti, C.Göltner. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 910 (1997)
275. N.Combs, D.Khushalani, S.Oliver, G.A.Ozin, G.S.Shen, I.Sokolov, H.Yang. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3941 (1997)
276. E.Dujardin, S.Mann. *Adv. Mater.*, **14**, 775 (2002)
277. O.D.Velev, P.M.Tesier, A.M.Lenhoff, E.W.Kaler. *Nature (London)*, **401**, 548 (1999)
278. G.L.Egan, J.S.Yu, C.H.Kim, S.J.Lee, R.E.Schaak, T.E.Mallouk. *Adv. Mater.*, **12**, 1040 (2000)
279. H.Yan, C.F.Blanford, J.C.Lytle, C.B.Carter, W.H.Smyrl, A.Stein. *Chem. Mater.*, **13**, 4314 (2001)
280. P.Jiang, J.Cizeron, J.F.Bertone, V.L.Colvin. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7957 (1999)
281. H.Yan, C.F.Blandford, B.T.Holland, M.Parent, W.H.Smyrl, A.Stein. *Adv. Mater.*, **11**, 1003 (1999)
282. B.T.Holland, L.Abrams, A.Stein. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4308 (1999)
283. H.Miguez, F.Meseguer, C.Lopez, M.Holdago, G.Andreasen, A.Mifsud, V.Fornes. *Langmuir*, **16**, 4405 (2000)
284. B.T.Holland, C.F.Blandford, A.Stein. *Science*, **281**, 538 (1998)
285. Z.L.Xiao, C.Y.Han, U.Welp, H.H.Wang, V.K.Vlasov, W.K.Kwok, D.J.Muller, J.M.Hiller, R.E.Cook, G.A.Willing, G.W.Grabtree. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2869 (2002)
286. L.Xu, W.Zhou, M.E.Kozlov, I.I.Khayrullin, I.Udod, A.A.Zakhidov, R.H.Baughman, J.B.Wiley. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 763 (2001)
287. D.F.Sievenpiper, M.E.Sickmiller, E.Yablonovitch. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2480 (1996)
288. C.Lellig, W.Härtl, J.Wagner, R.Hempelmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 102 (2002)
289. P.V.Braun, P.Wiltzius. *Nature (London)*, **402**, 603 (1999)
290. A.Y.Vlasov, N.Yao, D.J.Norris. *Adv. Mater.*, **11**, 165 (1999)
291. C.R.Martin. *Science*, **266**, 1961 (1994)
292. C.R.Martin. *Chem. Mater.*, **8**, 1739 (1996)
293. A.Huczko. *Appl. Phys. A*, **70**, 365 (2000)
294. M.Chen, Y.Xie, H.Chen, Z.Qiao, Y.Zhu, Y.Qian. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 217 (2000)
295. G.L.Che, B.B.Lakshmi, C.R.Martin, E.R.Fisher, R.S.Ruoff. *Chem. Mater.*, **10**, 260 (1998)
296. T.Kyotani, L.-F.Tsai, A.Tomita. *Chem. Commun.*, 701 (1997)
297. G.L.Che, B.B.Lakshmi, C.R.Martin, E.R.Fisher. *Langmuir*, **15**, 750 (1999)
298. B.K.Pradhan, T.Toba, T.Kyotani, A.Tomita. *Chem. Mater.*, **10**, 2510 (1998)
299. M.Freemantle. *Chem. Eng. News*, **74**, 62 (1996)
300. H.Masuda, F.Hasegawa, S.Ono. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997)
301. O.Jessensky, F.Müller, U.Gösele. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173 (1998)
302. D.S.Xu, Y.J.Hu, D.P.Chen, G.L.Guo, L.L.Gui, Y.Q.Tang. *Chem. Phys. Lett.*, **325**, 340 (2000)
303. D.S.Xu, Y.J.Hu, D.P.Chen, G.L.Guo, L.L.Gui, Y.Q.Tang. *Adv. Mater.*, **12**, 520 (2000)
304. Y.Li, D.S.Xu, Q.M.Zhang, D.P.Chen, F.Z.Huang, Y.J.Xu, G.L.Guo, Z.N.Gu. *Chem. Mater.*, **11**, 3433 (1999)
305. X.Y.Zhang, L.D.Zhang, W.Chen, G.W.Meng, M.J.Zheng, L.X.Zhao. *Chem. Mater.*, **13**, 2511 (2001)
306. M.J.Zheng, L.D.Zhang, G.H.Li, X.Y.Zhang, X.F.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 839 (2001)
307. H.Masuda, M.Yotsuya, M.Ishida. *Jpn J. Appl. Phys.*, **37**, L1090 (1998)
308. M.S.Sander, A.L.Prieto, R.Gronsky, T.Sands, A.M.Stacy. *Adv. Mater.*, **14**, 665 (2002)
309. Y.-J.Han, J.M.Kim, G.D.Stucky. *Chem. Mater.*, **12**, 2068 (2000)
310. L.-Z.Wang, J.-L.Shi, W.-H.Zhang, M.-L.Ruan, J.Yu, D.-S.Yan. *Chem. Mater.*, **11**, 3015 (1999)
311. L.Bronstein, D.Chernyshov, P.Valetsy, N.Tkachenko, H.Lemmettyinen, J.Hartmann, S.Förster. *Langmuir*, **15**, 83 (1999)
312. R.S.Kane, R.E.Cohen, R.Silbey. *Langmuir*, **15**, 39 (1999)
313. Л.И.Трахтенберг, Г.Н.Герасимов, Е.И.Григорьев. *Журн. физ. химии*, **73**, 264 (1999)
314. D.I.Svergun, E.V.Shtykova, A.T.Dembo, L.M.Bronstein, O.A.Platonova, A.N.Yakunin, P.M.Valetsy, A.R.Khokhlov. *J. Chem. Phys.*, **109**, 11109 (1998)
315. F.Baumann, B.Deubzer, M.Geck, J.Dauth, S.Sheiko, M.Schmidt. *Adv. Mater.*, **9**, 955 (1997)
316. C.Roos, M.Schmidt, J.Ebenhoch, F.Baumann, B.Deubzer, J.Weis. *Adv. Mater.*, **11**, 761 (1999)
317. S.H.Choi, K.L.Wang, M.S.Leung, G.W.Stupian, N.Presser, S.W.Chung, G.Markovich, S.H.Kim, J.R.Heath. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **17**, 1425 (1999)
318. A.Kumar, G.M.Whitesides. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2002 (1993)
319. T.Sato, D.G.Hasko, H.Ahmed. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **15**, 45 (1997)
320. J.Zheng, Z.Zhu, H.Chen, Z.Liu. *Langmuir*, **16**, 4409 (2000)
321. M.Winzer, M.Kleiber, N.Dix, R.Wiesendanger. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **63**, 617 (1996)
322. F.Burmeister, C.Schäfle, B.Keilhofer, C.Bechinger, J.Boneberg, P.Leiderer. *Adv. Mater.*, **10**, 495 (1998)
323. T.L.Morkved, P.Wiltzius, H.M.Jaeger, D.G.Grier, T.A.Witten. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 422 (1994)
324. R.W.Zehner, W.A.Lopes, T.L.Morkved, H.Jaeger, L.Sita. *Langmuir*, **14**, 241 (1998)
325. P.C.Hidber, W.Heldbig, E.Kim, G.M.Whitesides. *Langmuir*, **12**, 1375 (1996)
326. S.Palacin, P.C.Hidber, J.Bourgoin, C.Miramond, C.Fermon, G.M.Whitesides. *Chem. Mater.*, **8**, 1316 (1996)
327. M.A.McCord. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **15**, 2125 (1997)
328. J.P.Silverman. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **15**, 2117 (1997)
329. J.Melngailis, A.A.Mondelli, I.L.Berri, R.Mohondro. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **16**, 927 (1998)
330. T.M.Bloomstein, M.W.Horn, M.Rothschild, R.R.Kunz, S.T.Palmacci, R.B.Goodman. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **15**, 2112 (1997)
331. S.C.Kitson, W.L.Barnes, J.R.Sambles. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **8**, 1662 (1996)
332. K.Bromann, C.Felix, H.Brune, W.Harbach, R.Monot, J.Buttet, K.Kern. *Science*, **274**, 956 (1996)
333. G.Springholz, V.Holy, M.Pinczolits, G.Bauer. *Science*, **282**, 734 (1998)
334. H.W.Deckman, J.H.Dunsmuir, S.Garoff, J.A.McHenry, D.J.Peiffer. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **6**, 333 (1988)
335. J.C.Hulteen, R.P.Van Duyne. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **13**, 2117 (1995)
336. J.C.Hulteen, D.A.Treichel, M.T.Smith, M.L.Duval, T.R.Jensen, R.P.Van Duyne. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3854 (1999)
337. J.C.Hulteen, R.P.Van Duyne. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **13**, 1553 (1995)
338. F.Burmeister, W.Badowsky, T.Braun, S.Wieprich, J.Boneberg, P.Leidere. *Appl. Surf. Sci.*, **144–145**, 461 (1999)
339. T.J.Jensen, M.L.Duval, K.L.Kelly, A.A.Lazarides, G.C.Schatz, R.P.Van Duyne. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9846 (1999)
340. X.M.Lin, R.Parthasarathy, H.M.Jaeger. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1915 (2001)
341. M.H.V.Werts, M.Lambert, J.-P.Bourgon, M.Brust. *Nano Lett.*, **2**, 43 (2002)
342. J.Y.Chen, J.F.Klemic, M.Elimelech. *Nano Lett.*, **2**, 393 (2002)
343. H.Sugimura, N.Takgiri. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9226 (1997)
344. R.Resch, C.Baur, A.Bugacov, B.E.Koel, A.Madhukar, A.A.G.Requicha, P.Will. *Langmuir*, **14**, 6613 (1998)
345. S.Meltzer, R.Resch, B.E.Koel, M.E.Thompson, A.Madhukar, A.A.G.Requicha, P.Will. *Langmuir*, **17**, 1713 (2001)
346. R.D.Piner, J.Zhu, F.Xu, S.H.Hong, C.A.Mirkin. *Science*, **283**, 661 (1999)
347. S.H.Hong, C.A.Mirkin. *Science*, **288**, 1808 (2000)
348. Y.Li, B.B.Maynor, J.Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2105 (2001)
349. B.W.Maynor, Y.Li, J.Liu. *Langmuir*, **17**, 2575 (2001)

350. F.Caruso, R.A.Caruso, H.Möhwald. *Science*, **282**, 1111 (1998)
351. F.Caruso. *Chem. Eur. J.*, **6**, 413 (2000)
352. C.W.Chen, T.Serizawa, M.Akashi. *Chem. Mater.*, **11**, 1381 (1999)
353. Y.Kobayashi, V.Salgueirino-Maceira, L.M.Liz-Marzan. *Chem. Mater.*, **13**, 1630 (2001)
354. C.W.Chen, M.Q.Chen, T.Serizawa, M.Akashi. *Chem. Mater.*, **10**, 122 (1998)
355. A.Dokuchaev, J.T.James, S.C.Koene, S.Pathak, G.K.S.Prakash, M.E.Tompson. *Chem. Mater.*, **11**, 2389 (1999)
356. N.Arul Dhas, A.Zaban, A.Gedanken. *Chem. Mater.*, **11**, 806 (1999)
357. Z.Zong, Y.Mastay, Y.Koltypin, Y.Zhao, A.Gedanken. *Chem. Mater.*, **11**, 2350 (1999)
358. S.Ramesh, Y.Kohen, R.Prozorov, K.V.P.M.Shafi, D.Aurbach, A.Gedanken. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10234 (1998)
359. S.L.Westcott, S.J.Oldenburger, T.Randall Lee, N.J.Halas. *Langmuir*, **14**, 5396 (1999)
360. A.B.R.Mayer, W.Grebner, W.Wannenmacher. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7278 (2000)
361. C.Caruso. *Adv. Mater.*, **13**, 11 (2001)
362. G.Decher, J.D.Hong. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **95**, 1430 (1995)
363. G.Decher. *Science*, **277**, 1232 (1997)
364. F.Caruso, M.Spasova, V.Salgueirino-Maceira, L.M.Liz-Marzan. *Adv. Mater.*, **13**, 1090 (2001)
365. Z.Bao, L.Chen, M.Weldon, E.Chandross, O.Cherniavskaya, Y.Dai, J.B.-H.Tok. *Chem. Mater.*, **14**, 24 (2002)
366. K.C.Grabar, P.C.Smith, M.D.Musick, J.A.Davis, D.G.Water, M.A.Jackson, A.P.Guthrie, M.J.Nata. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1148 (1996)
367. T.Sato, D.Brown, B.F.G.Johnson. *Chem. Commun.*, 1007 (1997)
368. S.Liu, T.Zhu, R.Hu, Z.Liu. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 6059 (2002)
369. Y.Yin, Y.Xia. *Adv. Mater.*, **13**, 267 (2001)
370. J.Aizenberg, P.V.Braun, P.Wiltzius. *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 2997 (2000)
371. A.Kumar, H.A.Beibuyck, G.M.Whiteside. *Langmuir*, **13**, 5349 (1994)
372. A.J.Parker, P.A.Childs, R.E.Palmer, M.Brust. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2833 (1999)
373. K.M.Chen, X.Jiang, L.C.Kimerling, P.T.Hammond. *Langmuir*, **16**, 7825 (2000)
374. G.Decher, M.Eckle, J.Schmitt, B.Struth. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **3**, 32 (1998)
375. P.T.Hammond. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**, 430 (2000)
376. J.A.He, L.Li, J.Kumar, S.K.Tripathy. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7067 (1998)
377. A.Wu, D.Yoo, J.-K.Lee, M.F.Rubner. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4883 (1999)
378. J.H.Cheung, A.F.Fou, M.F.Rubner. *Thin Solid Films*, **244**, 985 (1994)
379. Y.M.Lvov, G.N.Kamau, D.L.Zhou, J.F.Rusling. *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 570 (1999)
380. A.Mamedov, J.W.Ostrander, F.Aliev, N.A.Kotov. *Langmuir*, **16**, 3941 (2000)
381. I.Lee, H.Zheng, M.F.Rubner, P.T.Hammond. *Adv. Mater.*, **14**, 572 (2002)
382. D.Qin, Y.Xia, B.Xu, H.Yang, H.Zhu, G.M.Whitesides. *Adv. Mater.*, **11**, 1433 (1999)
383. A.D.Kent, T.M.Show, S.von Molnar, D.D.Awschalom. *Science*, **262**, 1249 (1992)
384. K.L.Lee, M.Hatzakis. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B**, **7**, 1941 (1989)
385. Z.Zhong, B.Gates, Y.Xia, D.Qin. *Langmuir*, **16**, 10369 (2000)
386. A.Kumar, H.Biebuyck, G.M.Whitesides. *Langmuir*, **8**, 2672 (1994)
387. A.J.Parker, P.A.Childs, R.E.Palmer, M.Brust. *Nanotechnology*, **12**, 6 (2001)
388. T.O.Hutchinson, Y.-P.Liu, C.Kiely, M.Brust. *Adv. Mater.*, **13**, 1800 (2001)
389. S.Chen, R.S.Ingram, M.J.Hostetler, J.J.Pietron, R.W.Murray, T.G.Schaaff, J.T.Khoury, M.M.Alvarez, R.L.Whetten. *Science*, **280**, 2098 (1998)
390. S.Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7420 (2000)
391. J.F.Sampaio, K.C.Beverly, J.R.Heath. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8797 (2001)
392. S.Henrichs, C.P.Collier, R.J.Saykally, Y.R.Shen, J.R.Heath. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4077 (2000)
393. G.Markovich, C.P.Collier, J.R.Heath. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3807 (1998)
394. N.Fishelson, I.Shkrob, O.Lev, J.Gun, A.D.Modestov. *Langmuir*, **17**, 403 (2001)
395. M.Brust, D.Bethel, C.J.Kiely, D.J.Schiffman. *Langmuir*, **14**, 5425 (1998)
396. В.В.Высоцкий, В.И.Ролдугин. *Коллоид. журн.*, **60**, 729 (1998)
397. В.В.Высоцкий, В.И.Ролдугин. *Коллоид. журн.*, **61**, 190 (1999)
398. V.I.Roldughin, V.V.Vysotskii. *Prog. Org. Coat.*, **39**, 81 (2000)
399. J.J.Shiang, J.R.Heath, C.P.Collier, R.J.Saykally. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3425 (1998)
400. F.Remacle. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4739 (2000)
401. Й.Имри. *Введение в мезоскопическую физику*. Физматлит, Москва, 2002
402. Дж.Займан. *Принципы теории твердого тела*. Москва, Мир, 1974
403. S.-H.Kim, G.Meideiros-Ribeiro, D.A.A.Ohlberg, R.S.Williams, J.R.Heath. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10341 (1999)
404. K.Inukai, Y.Hotta, S.Tomura, M.Takahashi, A.Yamagishi. *Langmuir*, **16**, 7679 (2000)
405. C.T.Blank, C.B.Murray, R.L.Sandstrom, S.Sun. *Science*, **290**, 1131 (2000)
406. U.Kreibig, M.Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin, 1995
407. S.Link, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999)
408. M.P.Pileni. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 53 (2000)
409. S.Torquato, F.Lado. *Phys. Rev. B*, **33**, 6428 (1986)
410. I.Farbman, O.Levi, S.Efrima. *J. Chem. Phys.*, **96**, 6477 (1992)
411. R.Berndt, J.K.Gimzewski, P.Johansson. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3769 (1991)
412. C.Girardin. *J. Phys. III*, **6**, 661 (1996)
413. T.Baum, D.Bethell, M.Brust, D.J.Schiffman. *Langmuir*, **15**, 866 (1999)
414. M.I.Stockman, S.V.Faleev, D.J.Bergman. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 167401 (2001)
415. Y.Lu, Y.Yin, Z.-Y.Li, Y.Xia. *Nano Lett.*, **2**, 785 (2002)
416. M.Quinten, A.Leitner, J.R.Krenn, F.R.Aussenegg. *Opt. Lett.*, **23**, 1331 (1998)
417. J.R.Krenn, A.Dereux, J.C.Weber, E.Bourliott, Y.Lacrou, J.P.Goudonnet, G.Schider, W.Gotschy, A.Leitner, F.R.Aussenegg, C.Giarad. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2590 (1999)
418. M.D.Malinsky, K.L.Kelly, G.C.Schatz, R.P.Van Duyne. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2343 (2001)
419. M.Yamada, T.Tadera, K.Kubo, H.Nishihara. *Langmuir*, **17**, 2363 (2001)
420. E.S.Kooij, H.Wormeester, E.A.M.Brouwer, E.von Vroonhover, A.von Silfhout, B.Poelsema. *Langmuir*, **18**, 4410 (2002)
421. E.Hutter, J.H.Fendler, D.Roy. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11159 (2001)
422. H.Yanagi, N.Matsuoka, M.Kondo, M.Nagawa, Y.Taniguchi. *Chem. Mater.*, **13**, 4800 (2001)
423. H.Yanagi, N.Matsuoka, M.Kondo, M.Nagawa, Y.Taniguchi. *Langmuir*, **17**, 5491 (2001)
424. M.Sirota, E.Minkin, E.Lifshitz, V.Hensel, M.Lahav. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6792 (2001)
425. J.R.Sheats, H.Antoniadis, M.Hueschen, W.Leonard, J.Miller, R.Moon, R.Roitman, A.Stocking. *Science*, **273**, 884 (1996)
426. N.Tessler. *Adv. Mater.*, **11**, 363 (1999)
427. J.H.Shön, Ch.Kloc, A.Dodabalapur, B.Batlogg. *Science*, **289**, 599 (2000)
428. P.Schuck. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **26**, 541 (1997)
429. L.A.Lyon, D.J.Pena, M.J.Natan. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5826 (1999)
430. *Surface-Enhanced Raman Scattering*. (Eds R.K.Chang, T.E.Furtak). Plenum, New York, 1981
431. M.Moskovits. *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 783 (1985)
432. R.G.Freeman, M.B.Hommer, K.C.Grabar, M.A.Jackson, M.J.Natan. *J. Phys. Chem.*, **100**, 718 (1996)
433. J.Hu, B.Zhao, W.Xu, Y.Fan, B.Li, Y.Ozaki. *Langmuir*, **18**, 6839 (2002)
434. S.Nie, S.R.Emory. *Science*, **275**, 1102 (1997)
435. H.Xu, E.J.Bjorneld, M.Käll, L.Borjesson. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4357 (1999)

436. T.L.Haslett, L.Tay, M.Moskovits. *J. Chem. Phys.*, **113**, 1641 (2000)
437. D.J.Maxwell, S.R.Emory, S.Nie. *Chem. Mater.*, **13**, 1082 (2001)
438. J.H.Holtz, S.A.Asher. *Nature (London)*, **389**, 829 (1997)
439. J.M.Weissman, H.B.Sunkara, A.S.Tse, S.A.Asher. *Science*, **274**, 959 (1996)
440. R.J.Spry, D.J.Kosan. *Appl. Spectrosc.*, **40**, 782 (1986)
441. J.D.Joannopoulos, R.D.Meade, J.N.Winn. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. Princeton University Press, Princeton, 1995
442. I.I.Trahan, G.H.Watson. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 315 (1996)
443. A.R.Parker, R.C.McPhedran, D.R.Mckenzie, L.C.Botten, N.A.P.Nicorovici. *Nature (London)*, **409**, 36 (2001)
444. K.M.Ho, C.T.Chan, C.M.Soukoulis. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3152 (1990)
445. A.Moroz. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5274 (1999)
446. S.John. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486 (1987)
447. E.Yablonovitch. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059 (1987)
448. E.Yablonovitch. *Nature (London)*, **401**, 539 (1999)
449. A.Blanco, E.Chomski, S.Grabtchak, M.Ibisate, S.John, S.W.Leonard, C.Lopez, F.Meseguer, H.Miguez, J.P.Mondia, G.A.Ozin, O.Toader, H.M.van Driel. *Nature (London)*, **405**, 437 (2000)
450. Y.Shen, C.S.Friend, Y.Jiang, D.Jakubczyk, J.Swiatkiewicz, P.Prasad. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7577 (2000)
451. Y.Yamamoto, R.E.Slusher. *Phys. Today*, **46**, 66 (1993)
452. U.Grüning, V.Lehmann, S.Ottow, K.Busch. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 747 (1996)
453. S.Kawakami. *Electron. Lett.*, **33**, 1260 (1997)
454. T.Baba, T.Matsuzaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1348 (1996)
455. S.H.Park, Y.Xia. *Langmuir*, **15**, 266 (1999)
456. Y.N.Xia, B.Gate, S.H.Park. *J. Lightwave Technol.*, **17**, 1956 (1999)
457. Z.-Z.Gu, S.Kubo, W.Oian, Y.Einaga, A.Fujishima, O.Sato. *Langmuir*, **17**, 6751 (2001)
458. A.A.Zakhidov, R.H.Baughman, Z.Iqbal, C.X.Cui, I.Khayrullin, S.O.Dantas, I.Marti, V.G.Ralchenko. *Science*, **282**, 897 (1998)
459. Y.Fink, A.M.Urban, M.G.Bawendi, J.D.Joannopoulos, E.L.Thomas. *J. Lightwave Technol.*, **17**, 1963 (1999)
460. J.E.G.J.Wijhoven, L.V.Vos. *Science*, **281**, 802 (1998)
461. G.Subramania, K.Constant, R.Biswas, M.M.Sigalas, K.M.Ho. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3933 (1999)
462. G.Pan, R.Kesavamoorthy, S.A.Asher. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6525 (1998)
463. J.Ballato, A.Jame. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2273 (1999)
464. Y.Lu, Y.Yin, B.T.Mayers, Y.Xia. *Nano Lett.*, **2**, 183 (2002)
465. P.Sheng, W.Wen, N.Wang, H.Ma, Z.Lin, W.Y.Zhang, X.Y.Lei, Z.L.Wang, D.G.Zheng, W.Y.Tam. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 309 (2000)
466. J.Song, H.Sun, Y.Xu, Y.Fu, S.Matsuo, H.Misawa, G.Du. *Opt. Quantum Electron.*, **32**, 1295 (2000)
467. Y.D.Yin, Y.Lu, Y.N.Xia. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 771 (2001)
468. Y.D.Yin, Y.Lu, B.Gates, Y.N.Xia. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8718 (2001)
469. R.C.Hayward, D.A.Saville, I.A.Aksay. *Nature (London)*, **404**, 56 (2000)
470. O.D.Velev, A.M.Lenhoff, E.W.Kaler. *Science*, **287**, 2240 (2000)
471. B.A.Ozin, S.M.Yang. *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 95 (2001)
472. Z.-Z.Gu, A.Fujishima, O.Sato. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2068 (2002)
473. L.M.Liz-Marzan, P.Mulvaney. *New J. Chem.*, **22**, 1285 (1998)
474. G.Wang, A.Harrison. *J. Colloid Interface Sci.*, **217**, 203 (1999)
475. L.M.Liz-Marzan, M.Giersig, P.Mulvaney. *Chem. Commun.*, 731 (1996)
476. V.V.Hardikar, E.Matijevic. *J. Colloid Interface Sci.*, **221**, 133 (2000)
477. R.H.Kodama, A.E.Berkovitz, E.J.McNiff, S.Foner. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 394 (1996)
478. M.L.Billas, A.Chatelain, W.A.de Heer. *Science*, **265**, 1682 (1994)
479. J.P.Chen, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde, G.C.Hadjipanayis. *Phys. Rev. B*, **51**, 11527 (1995)
480. K.W.Edmons, C.Binns, S.H.Baker, S.C.Thornton, C.Norri, J.B.Goedkoop, F.U.Hillbrecht. *Phys. Rev. B*, **59**, R701 (1999)
481. Y.E.Volokitin. Dr.Thesis. University Leiden, Leiden, 1997
482. F.Luis, J.M.Torres, L.M.Garcia, J.Bartolome, J.Stankiewicz, F.Petroff, F.Fettar, J.-L.Maurice, A.Vaures. *Phys. Rev. B*, **65**, 094409 (2002)
483. D.Babonneau, F.Petroff, J.-L.Maurice, F.Fettar, A.Vaures. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2892 (2000)
484. M.Respaud, J.M.Brato, H.Rakoto, A.R.Fert, L.Thomas, B.Barbara, M.Verelst, E.Snoeck, P.Lecante, A.Mosset, J.Osuna, T.Ould Ely, C.Amiens, B.Chaudret. *Phys. Rev. B*, **57**, 2925 (1998)
485. S.Shtrikman, E.P.Wolfarth. *Phys. Lett. A*, **85**, 467 (1981)
486. J.L.Dorman, L.Bessais, D.Fiorani. *J. Phys. C*, **21**, 2015 (1988)
487. S.Mørup, E.Trønc. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3278 (1994)
488. J.M.Kosterlitz, D.J.Thouless. *J. Phys. C*, **6**, 1181 (1973)
489. A.P.Young. *Phys. Rev. B*, **19**, 1855 (1979)
490. D.R.Nelson, B.I.Halperin. *Phys. Rev. B*, **19**, 2457 (1979)
491. K.Zahn, R.Lenke, G.Maret. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2721 (1999)
492. P.H.F.Hansen, S.Rödner, L.Bergtröm. *Langmuir*, **17**, 4867 (2001)
493. S.Sastry, D.S.Corti, P.G.Debenedetti, F.H.Stillinger. *Phys. Rev. E*, **56**, 5524 (1997)
494. A.Pertsinidis, X.C.Ling. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 098303 (2001)
495. S.Johansson, K.Wong, V.P.Zhdanov, B.Kasemo. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **17**, 297 (1999)
496. Z.L.Wang, J.L.Petroski, T.C.Green, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6145 (1998)
497. A.S.Eppler, G.Rupprechter, E.A.Anderson, G.A.Samorjai. *J. Phys. Chem.*, **104**, 7286 (2000)
498. A.Ulman. *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996)
499. N.Sandhyarani, M.R.Resmi, R.Unnikrishnan, R.Vidyasagar, S.Ma, M.P.Antony, G.P.Selvam, V.Visalakshi, N.Chandrakumar, K.Pandian, Y.T.Tao, T.Pradeep. *Chem. Mater.*, **12**, 104 (2000)
500. B.A.Korgel. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 127 (2001)
501. W.X.Zheng, M.M.Maye, F.L.Leibowitz, C.J.Zhong. *Anal. Chem.*, **72**, 2190 (2000)
502. M.M.Maye, J.Luo, L.Han, C.-J.Zhong. *Nano Lett.*, **1**, 575 (2001)

SELF-ASSEMBLY OF NANOPARTICLES AT INTERFACES

V.I.Roldugin

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-5308

A number of approaches to the formation of ordered structures of colloid particles are described. The attention is concentrated on the formation of such structures by nanoparticles at interfaces. The processes involving the so-called self assembly of particles are considered. Examples of formation of ordered structures (two- and three-dimensional colloid crystals) are given. The driving forces of the self-assembly of nanoparticles and the specific physicochemical properties of their ordered ensembles are analysed.

Bibliography — 502 references.

Received 3rd July 2003