

УДК 541.117.539

Размерные эффекты в нанохимии

Г. Б. Сергеев

ГЛЕБ БОРИСОВИЧ СЕРГЕЕВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии низких температур Химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: крионанохимия, химическая кинетика, атомы и наночастицы металлов.

119899 Москва, Ленинские горы, МГУ им. М. В. Ломоносова, факс (095)939-02-83, E-mail: gbs@kinet.chem.msu.ru

Общие положения и определения

В настоящее время мы являемся свидетелями формирования и развития новой междисциплинарной области знаний — нанонауки. На многих объектах в физике, химии и биологии показано, что переход от макрообъектов к частицам размером 1–10 нм приводит к качественным изменениям физико-химических свойств отдельных соединений и получаемых на их основе систем. Результаты последних лет отражены в обзорах и монографиях [1–9]. Проблемам нанохимии посвящен специальный выпуск журнала «Вестник МГУ» [10]. Зависимости физико-химических свойств от размера частицы рассматривались на примере оптических спектров [11], магнитных свойств [12, 13], термодинамики [14], электрохимии [15], электропроводности и транспорта электронов [16, 17]. Различные формы уравнений описания зависимости физических свойств от размера частиц приведены в работе [18]. Если зависимость энергетических свойств частицы от ее размера рассматривается на основе модели капли, то энергия частицы E может быть представлена уравнением

$$E = \alpha R^3 + \beta R^2 + \gamma R$$

где R — радиус частицы; α , β , γ — численные константы; первое слагаемое — объемная энергия, второе слагаемое — поверхностная энергия; третье слагаемое — энергия поверхностного натяжения [18].

В настоящее время принято различать два типа размерных эффектов [11]: собственный, или внутренний, связанный со специфическими изменениями в поверхностных, объемных и химических свойствах частицы, и так называемый внешний, который является размерно-зависимым ответом на внешнее действие сил, независимых от внутреннего эффекта.

Исследования внутреннего размерного эффекта связаны с электронными и структурными свойствами частиц, определяющими их химическую активность, энергию связи и кристаллографическую структуру. Температура плавления также является функцией размера частицы.

Специфические размерные эффекты наиболее сильно проявляются в малых частицах и особенно характерны для нанохимии, где преобладают нерегулярные зависимости свойств от размера. Зависимость активности

от размера частиц, участвующих в реакции может быть связана с изменением свойств частицы при ее взаимодействии с адсорбируемым реагентом [19], корреляцией между геометрической структурой и структурой электронной оболочки [20], симметрией граничных орбиталей металлической частицы относительно орбиталей адсорбируемой молекулы [21].

Предмет нанохимии составляет исследование синтеза, физико-химических свойств и реакций в системах частиц, размер которых хотя бы в одном измерении меньше 10 нм. При этом наиболее интересные превращения связаны с областью ~ 1 нм. Такие частицы для металлов включают около 10 атомов, и их химическую реакционную способность можно изменить добавлением одного атома. Понимание закономерностей, управляющих активностью частиц размером 1 нм и меньше, является одной из основных проблем современной нанохимии, и, может быть, вполне закономерно появление новой шкалы, где единицей размера является молекулярный диаметр. В этой шкале размер в 1–100 молекулярных диаметров коррелирует с областью от единиц до сотен атомов, что составляет $\sim 0,5$ –2 нм. В газовой фазе размерные эффекты как правило выражаются числом частиц, а не их размером в нанометрах. Число частиц — более фундаментальная величина, чем их радиус. Следует отметить, что в процессе становления новой области науки введение любой шкалы имеет элемент условности.

Зависимость химической активности от размера реагирующих частиц объясняется тем, что свойства индивидуальных атомов элементов и формируемых из атомов кластеров и наночастиц отличаются от свойств компактного, объемного вещества. В первом приближении для понимания и анализа химических размерно-зависимых свойств можно сравнивать реакционную способность компактных веществ, наночастиц и атомно-молекулярных кластеров [22]. Границы между этими размерными режимами изменяются для каждого элемента и должны изучаться специально.

Внутренний размерный эффект в химии может возникать при изменении структуры частицы и локализации электронов под влиянием поверхности. Свойства поверхности влияют на стабилизацию частиц и их реакционную способность. Для небольшого числа атомов реагентов, адсорбированных на поверхности, химическая

реакция не может рассматриваться в бесконечном объеме из-за сопоставимости размеров поверхности наночастиц и реагентов. Кинетика реакций в системах с ограниченной геометрией отличается от классической, которая не учитывает флуктуаций концентрации реагирующих частиц.

Образованиям с небольшим числом взаимодействующих молекул свойственны относительно большие колебания чисел реагентов. Это обстоятельство приводит к несовпадению во времени изменений концентрации реагентов на поверхности различных по размерам наночастиц и, как следствие, ведет к их разной реакционной способности. Описание кинетики в подобных системах основано на использовании стохастического подхода [23]. Этот подход учитывает статистические флуктуации в числе реагирующих частиц. При проведении реакций с участием небольшого числа молекул обычно предполагают, что эти реакции могут быть описаны константой скорости k , одинаковой для всех пар реагентов. Это предположение применимо, когда размер наночастиц по крайней мере на порядок больше размера реагентов [23]. Для описания кинетики процессов на поверхности наночастиц используется также метод Монте-Карло [24].

В наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, и их доля растет с уменьшением размера частиц. Соответственно увеличивается вклад поверхностных атомов в энергию системы. Отсюда возникает и ряд термодинамических следствий, например зависимость от размера температуры плавления наночастиц. С размером, влияющим на реакционную способность, связаны и такие свойства частиц, как изменение температуры полиморфных превращений, увеличение растворимости, сдвиг химического равновесия.

На основании результатов экспериментальных и теоретических исследований термодинамики малых частиц можно утверждать, что размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Размер частицы можно рассматривать как эквивалент температуры. Это означает, что с наномасштабными частицами возможно осуществление реакций, не идущих с веществами в компактном состоянии. Установлено также, что изменение размера нанокристалла металла управляет переходом металл-неметалл [25]. Это явление имеет место при размере частиц диаметром $\leq 1-2$ нм и также может отражаться на реакционной способности системы. На активность частиц влияют и межатомные расстояния. Теоретические оценки на примере частиц золота показывают, что среднее межатомное расстояние увеличивается с нуклеарностью частицы [26].

Хемосорбция и реакции в газовой фазе

Зависимость реакционной способности от размера частиц металлов наиболее подробно изучена на примере хемосорбции и реакций в газовой фазе. Одновременное применение вариантов струевых методов, импульсных лазеров и различных типов масс-спектрометрии позволило получить и охарактеризовать реакционную способность частиц с различным числом атомов металлов.

Реакции переходных металлов с малыми молекулами рассмотрены в обзоре [27]. Особое внимание в обзоре

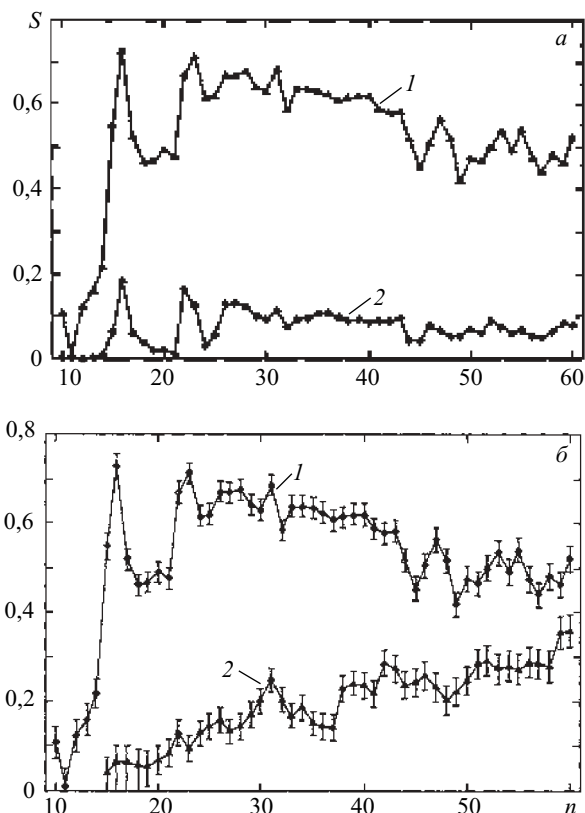


Рис. 1. Зависимость вероятности S реакции (а) одной и (б) двух молекул азота с частицами W_n при температуре 80 (1) и 300 К (2) от числа атомов вольфрама в кластере

уделено физической и химической адсорбции и реакциям H_2 , O_2 , N_2 и D_2 с частицами Ni, Fe, Co, Cu и Nb, содержащими от 2 до 30 атомов. На примере малых молекул выполнен и ряд исследований при различных температурах [28, 29]. В условиях одиночных столкновений изучена молекулярная и диссоциативная адсорбция азота на частицах вольфрама размером $W_{10}-W_{60}$ [28]. Вероятность реакции с первой и второй молекулой азота была измерена для частиц вольфрама при комнатной температуре и температуре жидкого азота (рис. 1). Как видно из рис. 1, вероятность взаимодействия частиц вольфрама $W_{10}-W_{60}$ с первой молекулой азота при температуре ~ 80 К более высока по сравнению с реакцией при комнатной температуре. Наблюдается также сильная немоноктонность в реакционной способности. При комнатной температуре максимумы наблюдаются для кластеров W_{15} , W_{22} и W_{23} . В интервале $W_{10}-W_{14}$ кластеры мало реакционноспособны при комнатной температуре. При низких температурах малоактивна только частица W_{11} , а кластер W_{15} проявляет наибольшую активность. При низких температурах активность частиц вольфрама всех изученных размеров выше, чем при комнатной температуре. Вторая молекула азота практически не взаимодействует с частицами вольфрама при комнатной температуре, а при низких температурах взаимодействие меньше, чем с первой молекулой азота. Как видно из рис. 1, для частиц вольфрама $W_{20}-W_{60}$ вероятность реакции медленно растет с увеличением n , но она, однако, не коррелирует с зависимостью активности от n для первой молекулы азота.

Частицы вольфрама с молекулами азота подвергали нагреванию лазером. Образцы, полученные при комнатной температуре и 77 К, вели себя различно. При комнатной температуре десорбция азота не наблюдалась. При низких температурах происходила значительная десорбция молекул азота для кластеров всех изученных размеров. Остающееся после десорбции число молекул азота практически близко к числу молекул азота, получаемых в образцах при комнатной температуре. Доля неадсорбированных молекул азота выше для частиц, обладающих более высокой активностью. Таким образом, можно полагать, что на кластерах вольфрама существуют два различных по энергии места связывания молекул азота.

Предполагается, что при низких температурах имеет место молекулярная сорбция азота на частицах вольфрама. При этом вторая молекула азота связывается с частицами W_nN_2 . Тот факт, что вторичных молекул азота адсорбируется меньше, чем первичных, может быть следствием отрицательной температурной зависимости реакционной способности. Одно из возможных объяснений основано на том, что частицы W_nN_2 по сравнению с W_n имеют более высокую температуру. Диссоциативное связывание азота при низких температурах может быть также вызвано более эффективным поглощением на молекулярном предшественнике. Если молекулы азота диффундируют по поверхности кластера, то они имеют возможность локализоваться в местах с высокой энергией связывания. Вероятность диссоциации в этом случае увеличивается. В то же время процесс диссоциации имеет активационный барьер. Поэтому не исключено, что диссоциация или десорбция могут происходить и в процессе нагревания лазером.

Для частиц ванадия $V_{10}-V_{60}$ зависимости реакционной способности от числа атомов и температуры кластера обнаружены в реакциях с CO, NO, O_2 , D_2 и N_2 [29]. Найдено, что при низких температурах реакции как с первой, так и со второй молекулами CO, NO и O_2 практически не зависят от числа атомов ванадия. Для молекул дейтерия и азота наблюдается зависимость от температуры, а также от размера частицы при комнатной температуре. При этом регистрируются пилообразные зависимости. Для частиц, содержащих менее 20 атомов ванадия, адсорбция CO, NO и O_2 приводит к фрагментации кластера, которая, вероятно, происходит через испарение атома металла. Показано, что частицы V_{13} и V_{15} более стабильны, чем V_{14} .

Знание физико-химических особенностей изолированных кластеров определенных размеров в газовой фазе важно для понимания свойств частиц, внедренных или стабилизированных в матрицах. При этом наиболее интересны свойства частиц, которые содержат несколько атомов, определяющих химические особенности системы. В этом плане наиболее детально исследованы частицы ниобия [30].

На примере частиц ниобия ($n = 2-20$) в сопоставимых условиях при разных температурах проведено кинетическое сравнение реакционной способности водорода, дейтерия и азота [31]. Экспериментальные результаты сопоставлены с оценками, полученными на основе функционала электронной плотности. Результаты по взаимодействию азота и дейтерия с частицами ниобия при разных температурах приведены на рис. 2. Обнаружены

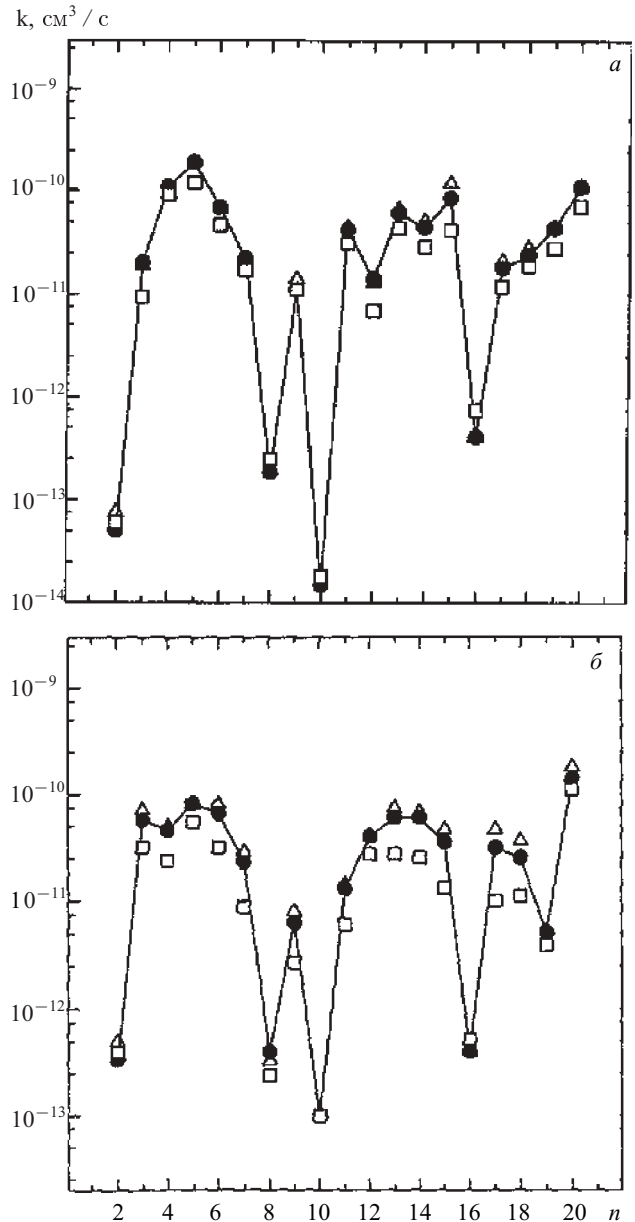
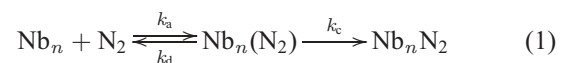


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции второго порядка (а) дейтерия и (б) азота с частицами Nb_n от числа атомов ниобия в кластере при температуре 280 (Δ), 300 (\bullet) и 370 К (\square)

сильная зависимость реакционной способности от размера частицы и необычная зависимость от температуры. Скорость реакции уменьшается с повышением температуры в интервале 280–370 К. Подобная зависимость связана с прохождением реакции через промежуточный слабосвязанный комплекс:



где k_a , k_d и k_c — константы скоростей процессов ассоциации, диссоциации и хемосорбции соответственно.

Аналогичная схема была предложена и для взаимодействия азота с частицами молибдена [32]. Из кинетических данных в соответствии со схемой (1) для кла-

Реакционная способность частиц алюминия

Молекула	Относительная реакционная способность	Наиболее активный(е) кластер(ы)	Продукт реакции
CH ₄	Не реагирует	—	—
D ₂	4	Al ₆	Al _n D ₂ (6 ≤ n ≤ 15)
D ₂ O	200	Al ₁₀ , Al ₁₇₋₂₀	Al _n (D ₂ O) _y (n ≥ 8, y = 1-3)
CO	400	Al ₆	—
CH ₃ OH	2000	Al ₁₀ , Al ₁₆₋₁₇	Al _n (CH ₃ OH) _y (n ≥ 3, y = 1-2)
O ₂	6000	Al ₂ , Al, Al _n (n > 25)	Al ₂ O ₃ , Al _n (O ₂) _y (n ≥ 7, y = 1-2)

стеров молибдена разных размеров определена величина $\Delta E = E_d - E_c$, где E_d — энергия диссоциации, E_c — энергия хемосорбции. Для Mo₁₅, Mo₁₆ и Mo₂₄ ΔE соответственно равно 33,5; 20,9 и 27,2 кДж/моль.

Анализ температурной зависимости реакции (1) для частиц Nb позволил заключить, что N₂ и D₂ в комплексе связаны молекулярно, а в продукте реакции диссоциативно [32]. Рассматривается и возможность прямого образования реагентов, минуя равновесную стадию промежуточного комплекса. На основании расчетных и экспериментальных данных можно прийти к заключению, что схема с участием комплекса необходима, но недостаточна для описания всей сложной зависимости от температуры скорости реакции азота и дейтерия с частицами ниобия разных размеров. Расчеты на основе функции плотности взаимодействия атома, димера и тримера ниобия с азотом и водородом позволили определить конформацию, симметрию, энергию связывания и перенос заряда для частиц Nb₂N₂, Nb₃N₂ и Nb₃H₂.

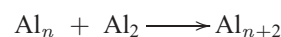
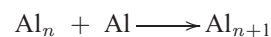
Значение потенциала ионизации обычно коррелирует с реакционной способностью кластера. В реакции частиц ниобия с азотом для n = 8, 10 и 16 имеет место антикорреляционная зависимость. В данном конкретном случае она нашла объяснение как высота барьера на пересечении нейтрального потенциала отталкивания и ионного потенциала притяжения [31]. Для реакционной способности кластера важно и расположение заряда на его поверхности. Обычно он находится около центра масс, но может быть и удален от реакционного места на поверхности. Это означает, что более крупные частицы имеют меньший стабилизирующий ионный потенциал поверхности, даже несмотря на уменьшение потенциала ионизации с увеличением размера частицы. Следовательно, большие кластеры должны быть менее реакционноспособны, что в случае частиц ниобия не согласуется с опытом. Противоречие было устранено введением в рассмотрение эффективного потенциала ионизации, учитывающего радиус кластера и энергию его поляризации. На основе сделанного анализа отмечено, что вклад электростатической энергии в потенциал ионизации не влияет на реакционную способность частицы. Контролируют процесс остальные факторы, определяемые электронной структурой кластера. Для корректной интерпретации реакционной способности частиц ниобия перенос заряда необходимо дополнять потенциалом незаряженных частиц. Это соответствует представлениям о влиянии температуры и участия промежуточных комплексов в реакции.

На примере частиц ниобия с дейтерием показано, что анионы, катионы и нейтральные кластеры имеют ана-

логичную реакционную способность [33, 34]. Сильное различие потенциала ионизации нейтральных и заряженных частиц указывает на то, что потенциал ионизации не является основным фактором, контролирующим реакции кластеров. В реальной ситуации имеют место более сложные явления. В частности, наличие зарядов на кластерах возмущает их потенциалы взаимодействия с молекулами; возможно и существование кластерных изомеров с разными потенциалами ионизации и разной активностью. На образование структурных изомеров и их разную активность указывает появление биэкспоненциальной кинетики [35, 36].

Высокая реакционная способность частиц ниобия разных размеров с азотом и водородом обусловлена относительно небольшим числом валентных электронов. В аналогичных реакциях кластеров молибдена, имеющих большее число валентных электронов, более важным становится взаимодействие орбиталей, связанное с процессами отталкивания, и определяющими в реакциях уже являются стерические эффекты, зависящие от геометрии кластеров.

Реакционная способность частиц, включающих различное число атомов металлов, исследуется и в направлении определения зависимости реакционной способности наиболее активных кластеров от природы взаимодействующих молекул. В таблице приведена относительная реакционная способность частиц Al_n (n = 1–30) с различными молекулами [37]. Частицы алюминия получали лазерным испарением, продукты анализировали на времяпролетном масс-спектрометре. Из таблицы видно, что реакционная способность частиц алюминия уменьшается в ряду O₂ > CH₃OH > CO > D₂O > D₂. Метан не реагирует ни с одной из частиц алюминия. Считается, что для всех реакций общей стадией является хемосорбция молекул. Активность частиц алюминия рассмотрена на основе изменения энергии взаимодействия молекулярных орбиталей по методу, предложенному в работе [38]. Объяснение реакционной способности частиц разных размеров может быть также связано с реакциями типа



Подобные реакции могут превращать активные частицы в неактивные и, наоборот, неактивные в активные.

Катализ

Каталитические реакции на наночастицах металлов в различных условиях детально рассмотрены в обзор-

рах [7, 9, 39]. На поверхности катализатора исходные вещества вначале адсорбируются, мигрируют и превращаются, а образующиеся продукты затем десорбируются. Эффективность катализатора зависит от согласованного взаимодействия всех стадий процесса, а его элементарные реакции могут по-разному зависеть от размера частиц металла. Для более глубокого понимания каталитической активности необходимо знать число адсорбированных частиц и число атомов металла, участвующих в каталитическом процессе.

Одним из развиваемых в последнее время подходов к изучению каталитической активности является нанесение частиц металла на тонкие пленки различных оксидов. Подобные исследования позволяют подходить к решению проблемы, связанной с внутренними размерными эффектами и природой носителя. Изучено влияние размера частиц никеля (Ni_{11} , Ni_{20} , Ni_{30}) на процесс диссоциации оксида углерода [40]. Частицы никеля получали лазерным испарением и сверхзвуковым расширением и после масс-спектрального сепарирования осаждали на пленки MgO при температуре 90 К. Молекулярная адсорбция CO наблюдается при температуре 240–260 К, а ассоциативная десорбция — при 500–600 К. На частицах Ni_{30} по сравнению с Ni_{11} и Ni_{20} ассоциативная десорбция идет более активно. Опыты с мечеными оксидами $^{13}C^{16}O$ и $^{12}C^{18}O$ показали наличие в частицах никеля разных мест адсорбции и десорбции, определяемых числом атомов никеля в кластере и их различными электронными свойствами.

Каталитическое окисление монооксида углерода изучено на монодисперсных частицах платины [41]. Показано, что каждая частица платины Pt_n ($8 \leq n \leq 20$), нанесенная на пленку оксида магния активна при определенной температуре в интервале 150–160 К. Установлено, что изменение размера кластера на один атом, например, при переходе от частицы Pt_{14} к Pt_{15} увеличивает активность реакции в три раза. Активность кластеров связана с изменением морфологии и энергии взаимодействия граничных орбиталей молекулы кислорода и с электронным состоянием кластера.

Каталитическое окисление монооксида углерода ($CO + 0,5O_2 \longrightarrow CO_2$) на переходных металлах является одной из основных реакций при контроле загрязнения в воздухе. Было найдено, что каталитическое окисление CO не зависит от размера частиц палладия [42], но позднее было показано влияние частиц палладия размером менее 5 нм на кинетику окисления [43]. Однако, если на кластеры палладия предварительно адсорбировать кислород, то кинетика реакции не зависит от размера частиц катализатора [44]. Приведенные результаты, полученные одними и теми же исследователями показывают, что на обнаружение и проявление размерных эффектов для одних и тех же частиц и реакций может влиять способ проведения эксперимента.

Окисление монооксида углерода использовано как модельная реакция для сравнения активности частиц разных металлов, содержащих одинаковое число атомов [45]. Влияние размера, природы металла и температуры на выход CO_2 приведен на рис. 3. Видно, что все частицы имеют различную реакционную способность. Интересно, что частицы золота Au_8 с электронно-открытыми оболочками наиболее активны при низких температурах (140 и 200 К). В то же время частицы Au_{13} с элек-

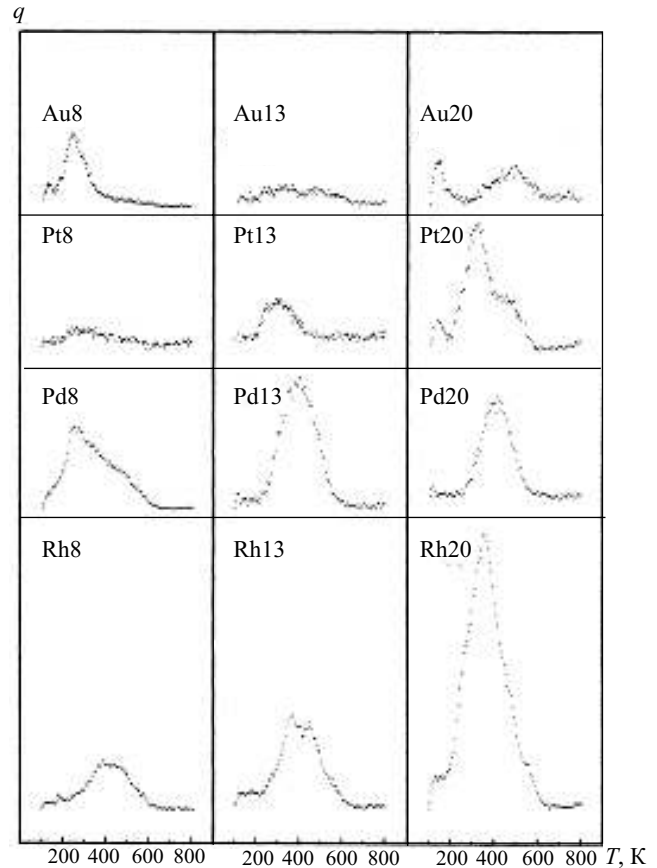


Рис. 3. Зависимость выхода q диоксида углерода при окислении монооксида углерода от температуры и размера частиц металлов

тронно-закрытыми оболочками показывают низкую активность. Сильная зависимость от размера характерна и для частиц платины. При переходе от Pt_8 к Pt_{20} количество образующегося CO_2 увеличивается в девять раз. При этом только в случае больших частиц (Pt_n , $n > 14$) CO_2 образуется при низкой температуре (140 К). Из сравнения частиц одного размера, содержащих, например, 13 атомов, видно, что палладий и родий активнее золота и платины.

Циклотримеризация ацетилена с образованием бензола на частицах Pd_n ($1 \leq n \leq 30$), нанесенных на тонкие пленки MgO, изучена в работах [46, 47]. Установлено, что при температуре 300 К бензол образуется уже на небольших кластерах Pd_n ($1 \leq n \leq 6$). На больших частицах ($7 \leq n \leq 30$) бензол получается при температуре 430 К. Расчеты на основе функционала плотности позволили связать высокотемпературный процесс с поверхностной диффузией атомов палладия и образованием трехмерных кластеров, обладающих более сильным связыванием, чем двухмерные. Для нанесенных частиц палладия ($1 \leq n \leq 30$) отмечено сильное влияние числа атомов на эффективность и селективность превращения ацетилена в бензол. Найдено, что уже единичный атом палладия катализирует реакцию циклотримеризации ацетилена. На атомах палладия, частицах Pd_2 и Pd_3 бензол образуется при температуре ~ 300 К. Небольшие кластеры палладия обладают высокой селективностью. На атомах палладия, его димерах и тримерах образуется

только бензол. На частицах Pd₄₋₆ ацетилен превращается в бензол и дополнительно образуются другие углеводороды, структура которых точно не установлена. При переходе к частицам большего размера число дополнительных компонентов увеличивается.

Наибольший интерес представляют каталитические свойства одиночного атома палладия. Теоретические исследования привели к выводу, что совокупность атомов палладия и пленки MgO образует кластер. Поверхность MgO и ее точечные дефекты обладают электронодонорными свойствами и увеличивают электронную плотность на атоме палладия. Атом палладия диффундирует по поверхности и активирует две молекулы ацетилена:



Образовавшийся комплекс Pd(C₄H₄) затем активирует третью молекулу ацетилена. Оптимальные структуры комплексов рассмотрены в работе [48]. Активация связана с увеличением переноса заряда от атома палладия к адсорбированной молекуле. Образующийся бензол слабо связан с атомом палладия и сразу же десорбируется.

Крионанохимия

В настоящее время низкие и сверхнизкие температуры наряду с газовой фазой также позволяют исследовать реакционную способность атомов, димеров, тримеров и наночастиц металлов. Применение низких температур для изучения подобных реакций основано на сочетании метода матричной изоляции и препаративной криохимии [49, 50]. При низких температурах образцы получают конденсацией паров металлов, инертных газов и реагирующих частиц на поверхности, охлажденные до температуры 4–10 или 77 К. Активность атомов металлов и их небольших кластеров исследуется спектральными и радиоспектральными методами.

Возможные химические превращения при низких температурах представлены на схеме 1.

При низких температурах имеет место конкуренция последовательно-параллельных реакций и процесс зависит от многих факторов [49, 50]. При этом каждую химическую частицу на схеме можно отождествлять с определенным размерным состоянием и рассматривать ее как нанореактор. По направлению (1) идет формирование

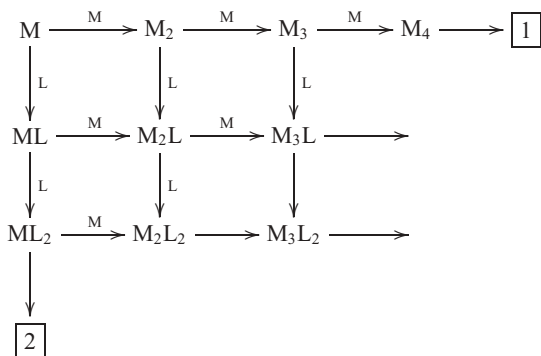


Схема 1

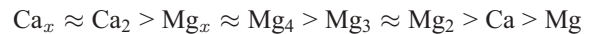
M — металл; L — лиганд; [1] — агрегация частиц металла; [2] — формирование металлоорганических соединений

металлического ядра как носителя свойств компактного металла; по направлению (2) происходит образование металлоорганических соединений или частиц металла разных размеров, стабилизированных лигандами.

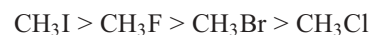
Получаемые методом низкотемпературной конденсации системы не равновесны и обладают запасенной энергией. К преимуществам метода можно отнести:

- отсутствие при криосоко конденсации ограничения в выборе металла;
- отсутствие примесей типа ионов и продуктов окислительно-восстановительных реакций;
- возможность комплексного изучения активности атомов металлов и их малых кластеров в инертных матрицах и реакционноспособных средах.

При низких температурах влияние размера частицы на ее реакционную способность наиболее детально изучено на примере магния и кальция. В матрице аргона при температуре 9 К методом УФ-спектроскопии исследовано взаимодействие частиц разных размеров с галогенметанами CH₃X (X = F, Cl, Br, I) [51]. Установлено, что активность в реакции частиц кальция и магния с галогенметанами уменьшается в ряду:



Наименее активен атом магния, наиболее активны димер и полимеры кальция. Галогенметаны по своей активности располагаются в ряд:



Важно отметить, что порядок активности галогенметанов не соответствует прочности связи углерод—галоген. При низких температурах наиболее активны соединения с самой слабой (C—I) и самой сильной связью (C—F).

Взаимодействие малых кластеров магния с четыреххлористым углеродом в твердых соконденсатах изучено в интервале температур 14–40 К [52]. На рис. 4 и 5 приведены электронные спектры поглощения соконденсата

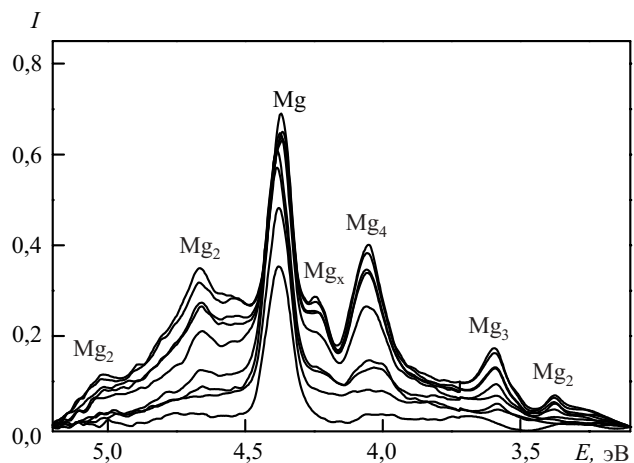


Рис. 4. УФ-спектры соконденсата Mg—CCl₄—Ar (1 : 100 : 1000) после отжига при температурах 12, 17, 18, 24, 27, 32, 33 и 34 К (сверху вниз)

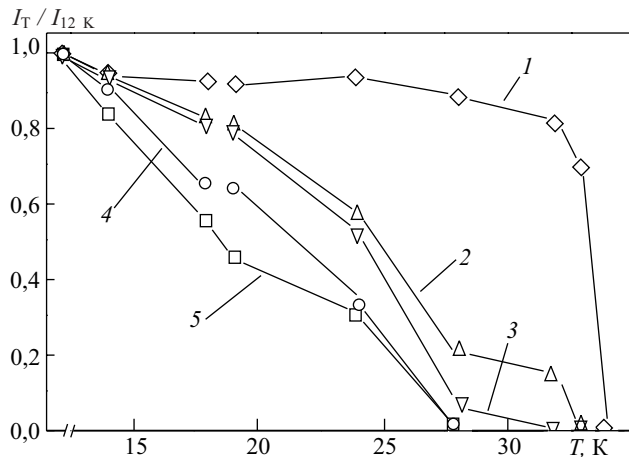


Рис. 5. Зависимость нормированной интегральной интенсивности поглощения полос атомов и кластеров магния в соконденсате Mg—CCl₄—Ar (1 : 100 : 1000) от температуры:

1 — Mg; 2 — Mg₄; 3 — Mg₃; 4 — Mg₃; 5 — Mg₂

Mg—CCl₄—Ar при различных температурах. На основании данных УФ- и ИК-спектроскопии при осуществлении реакции в системе магний—четырёххлористый углерод и в присутствии аргона установлено, что активность частиц магния изменяется в ряду: Mg₂ ≈ Mg₃ > Mg₄ > Mg. В результате реакции образуются гексахлорэтан и тетрачлорэтилен. Взаимодействие магния с четырёххлористым углеродом не осуществляется в условиях получения реагента Гриньяра в растворе при комнатной температуре. В отличие от ранее проведенных исследований при температуре 77 К [53] образование реагента Гриньяра при взаимодействии с четырёххлористым углеродом не зарегистрировано в интервале температур 14–40 К. Образование возможных продуктов реакции магния с четырёххлористым углеродом на основании расчетов методами теории возмущения показано в работе [54]. Возможности использования низких и сверхнизких температур для изучения реакционной способности частиц металлов различных размеров детально рассмотрены в работах [9, 49, 50].

Низкие температуры открывают новые возможности и для исследования физико-химических свойств поверхности наночастиц металлов и изучения размерных эффектов в тонких пленках. Изменение реакционной способности в зависимости от толщины пленки (размерный эффект) в низкотемпературных соконденсатах индивидуальных металлов, металлов с органическими и неорганическими соединениями, смесей органических реагентов и металлов с мономерами требует специального рассмотрения. Некоторые актуальные проблемы криохимических превращений на поверхности, приводящие к образованию и формированию различных наносистем, рассмотрены в работе [50].

Проблемы и перспективы

В нанохимии идет накопление материала, который позволит понять влияние геометрии, электронных и размерных свойств систем, содержащих разное число атомов, на их реакционную способность.

В настоящее время химическая активность изучена для соединений, находящихся в газовой фазе и при пониженном давлении, вступающих во взаимодействие с частицами металлов разных размеров. Зависимость от числа атомов металла в кластере показана для процессов хемосорбции малых молекул и некоторых каталитических реакций. Установлено, что активность частиц металлов может изменяться при увеличении их размера на один атом. Полученный к настоящему времени материал позволяет определить размерные эффекты в химии как качественное изменение физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от числа атомов (молекул) в частице, происходящее в интервале 1–100 атомно-молекулярных диаметров.

В последние несколько лет развито получение наночастиц металлов размером менее 10 нм в жидкой фазе в присутствии различных стабилизаторов. В этой связи внимание исследователей направлено на изучение влияния определенного размера частиц, желательнее как можно более узкого, на различные свойства таких систем. Исследование размерно-зависимых химических свойств в жидкой фазе только начинается [55]. В отличие от газовой фазы, в жидкой фазе влияние размера частицы металла на ее химическую активность дополнительно усложняется наличием стабилизирующей оболочки. Подобные частицы активно вступают в различные процессы самоорганизации, образуя ассоциаты или решетки разной размерности. При этом диаметр частицы и длина защищающего лиганда влияют на размер, форму и активность получаемых агрегатов.

Нанохимия действительно не ограничивается только получением и изучением реакций частиц определенного размера. К важным проблемам нанохимии относятся процессы самоорганизации и фрагментации частиц, получение консолидированных материалов и изучение размерных эффектов в подобных системах.

Некоторые перспективы развития нанохимии рассмотрены в обзоре [50]. В ближайшие 3–5 лет можно ожидать осуществления новых химических превращений с участием атомов, кластеров и наночастиц металлов с контролируемой активностью и селективностью. Возникли и развиваются представления о химических свойствах наночастиц металлов как аналогов элементов периодической системы [56]. На основе накопления нового экспериментального и теоретического материала по свойствам частиц, включающих единицы и десятки атомов, возможно появление новых представлений и даже парадигм в химии наноразмерных элементов. Проблемы нанохимии не ограничиваются только металлами. В настоящее время изучение размерных эффектов в химии и исследование свойств наночастиц различной природы составляют междисциплинарную область, которая во многом определяет развитие других смежных областей науки.

* * *

Автор выражает признательность проф. А. В. Немухину за обсуждение представленного материала и благодарность аспирантам В. Е. Боченкову и А. В. Власову за помощь в оформлении обзора. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке

Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-32469) и программы «Университеты России» (проект УР.05.03.012).

ЛИТЕРАТУРА

- Gleiter H. Acta Mater., 2000, v. 48, p. 1–29.
- Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 672 с.
- Сумм Б. Д., Иванова Н. И. Успехи химии, 2000, т. 69, с. 995–1008.
- Rao C. N. R., Kulkarni G. U., Thomas P. J., Edwards P. P. Chem. Soc. Rev., 2000, v. 29, p. 27–35.
- Ролдугин В. И. Успехи химии, 2000, т. 69, с. 899–923.
- Суздаев И. П., Суздаев П. И. Там же, 2001, т. 70, с. 203–240.
- Бухтияров В. И., Слинко М. Г. Там же, 2001, т. 70, с. 167–171.
- Nanoscale Materials in Chemistry. Ed. K. J. Klabunde. John Willies and Sons Inc., 2001, 292 p.
- Сергеев Г. Б. Успехи химии, 2001, т. 70, с. 915–933.
- Вестн. МГУ. Сер. хим., 2001, т. 42, с. 300–368.
- Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1995, 532 p.
- Суздаев И. П., Буравцев Ю. В., Максимов В. К. и др. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. 45, с. 66–73.
- Binns C. Surf. Sci. Rep., 2001, v. 44, p. 1–49.
- Wang Z. L., Petroski J. M., Green T. C., El-Sayed M. A. J. Phys. Chem. B., 1998, v. 102, p. 6145–6151.
- Gorer S., Ganske J. A., Hemminger J. C., Penner R. M. J. Am. Chem. Soc., 1998, v. 120, p. 9584–9593.
- Alilvisatos A. P. J. Phys. Chem, 1996, v. 100, p. 13226–13239.
- Doty R. C., Vu H., Shih C. K., Korgel B. A. J. Phys. Chem. B., 2001, v. 105, p. 8291–8246.
- Ляхно В. Д. Кластеры в физике, химии, биологии. Ижевск: РХД (Регулярная и хаотическая динамика), 2001, 256 с.
- Winter B. J., Parks E. K., Riley S. J. J. Chem. Phys., 1991, v. 94, p. 8618–8621.
- Groenbeck H., Rosen A. Chem. Phys. Lett., 1994, v. 227, p. 149.
- Groenbeck H., Rosen A. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1996, v. 54, p. 1549–1558.
- Haynes C. L., Van Dayne R. P. J. Phys. Chem. B, 2001, v. 105, p. 5499–5611.
- Khirutdinov R. F., Serpone N. Prog. React. Kinet., 1996, v. 21, p. 1–30.
- Zhdanov V. P., Kasemo B. Surf. Sci. Rep., 2000, v. 39, p. 25–104.
- Vinod C. P., Kulkarni G. U., Rao C. N. R. Chem. Phys. Lett., 1998, v. 289, p. 329–332.
- Haberlen O. D., Chung S. C., Stenek M., Rosch N. J. J. Chem. Phys., 1997, v. 106, p. 5189–5201.
- Knickelbein N. B. Ann. Rev. Phys. Chem., 1999, v. 50, p. 79–115.
- Holmgren L., Andersson M., Rosen A. J. Chem. Phys., 1998, v. 109, p. 3232–3239.
- Holmgren L., Rosen A. Ibid., 1999, v. 110, p. 2629–2636.
- El-Sayed M. A. J. Phys. Chem., 1991, v. 95, p. 3898–3906.
- Berces A., Hackett P. A., Lian L. e. a. J. Chem. Phys., 1998, v. 108, p. 5476–5490.
- Mitchell S. A., Lian L., Rayner D. M., Haskeff P. A. Ibid., 1995, v. 103, p. 5539–5544.
- Zakin M. R., Brickman R. O., Cox D. M., Kaldor A. Ibid., 1988, v. 88, p. 3555–3560.
- Elkind J. L., Weiss F. D., Alford J. M. e. a. Ibid., 1988, v. 88, p. 5215–5224.
- Hamrick Y. M., Morse M. D. J. Phys. Chem., 1989, v. 93, p. 6494–6501.
- Athansenas K., Kreisle D., Collings B. A. e. a. Chem. Phys. Lett., 1993, v. 213, p. 105–110.
- Cox D. M., Trevor D. J., Whetten R. L., Kaldor A. J. Phys. Chem., 1998, v. 92, p. 421–429.
- Saillard J.-Y., Hoffmann R. J. Am. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 2006–2026.
- Bonnemann H., Richards R. M. Eur. J. Inorg. Chem., 2001, p. 2455–2480.
- Heiz U., Vanolli F., Sanchez A., Schneider W.-D. J. Am. Chem. Soc., 1998, v. 120, p. 9668–9671.
- Heiz U., Sanchez A., Abbet S., Schneider W.-D. Ibid., 1999, v. 121, p. 3214–3217.
- Rumpf F., Poppa H., Boudart M. Langmuir, 1988, v. 4, p. 722–725.
- Becker C., Henry C. R. Surf. Sci., 1996, v. 352–354, p. 457–462.
- Piccolo L., Becker C., Henry C. R. Appl. Surf. Sci., 2000, v. 164, p. 156–162.
- Heiz U., Sanchez A., Abbet S., Schneider W.-D. Chem. Phys., 2000, v. 262, p. 189–200.
- Abbet S., Sanchez A., Heiz U. e. a. Surf. Sci., 2000, v. 454–456, p. 984–989.
- Abbet S., Heiz U., Ferrari A. M. e. a. Thin Solid Films, 2001, v. 400, p. 37–42.
- Ferrari A. M., Giordano L., Roesch N. e. a. J. Phys. Chem. B., 2000, v. 104, p. 10612–10617.
- Сергеев Г. Б. Вестн. МГУ. Сер. 2: Хим., 1999, т. 40, с. 312–322.
- Sergeev G. B., Shabatina T. I. Surf. Sci., 2002, v. 500, p. 628–655.
- Klabunde K. J., Whetten A. J. Am. Chem. Soc., 1986, v. 108, p. 6529–6534.
- Михалёв С. П., Соловьёв В. Н., Сергеев Г. Б. В кн.: Сборник научных трудов. М.: МИФИ, 2002, 205 с.
- Zagorsky V. V., Sergeev G. B. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1990, v. 186, p. 81–86.
- Грановский А. А., Ванюшин А. В., Поликарпов Е. В. и др. Вестн. МГУ. Сер. 2: Хим., 2001, т. 42, с. 371–373.
- Rao C. N. R., Kulkarni G. U., Thomas P. J., Edwards P. P. Chem. Eur. J., 2002, v. 8, p. 29–35.
- Heiz U., Schneider W.-D. Metal Clusters at Surface — Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry. Ed. K.-H. Meiwes-Broer. Berlin: Springer, 2000, p. 237–273.