

УДК 541.117

КРИОХИМИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Г. Б. Сергеев

Рассмотрено использование низких и сверхнизких температур для получения атомов, кластеров и наночастиц металлов при совместной конденсации паров металлов, инертных матриц и химических лигандов в интервале температур 12–80 К. Обнаружена зависимость реакционной способности от размера частиц металлов и толщины пленки конденсата. Проанализированы реакции частиц магния и самария с галогенометанами, оксидом углерода и этиленом. Обсуждены некоторые особенности реакционной способности малых частиц металлов и химическая активность в системах с участием наночастиц двух металлов.

Современные тенденции в изучении наноразмерных частиц, и в первую очередь частиц металлов, позволяют утверждать, что и наука и техника XXI в. будут носить наноразмерный, англостремный характер.

В настоящее время наиболее развиты исследования по взаимосвязи между размерами частиц и их физическими свойствами [1, 2]. Влияние размеров частиц на их реакционную способность представляет одну из наиболее интересных проблем современной химии [3]. Проведенные исследования свойств ультрадисперсных частиц металлов позволяют сформулировать ряд обобщений, важных для понимания их свойств [4].

1. Частицы металлов размером 1–10 нм (наночастицы) представляют собой энергетически насыщенные системы, обладающие избыточной энергией и высокой химической активностью. Запасенная энергия таких систем определяется в первую очередь несокомпенсированностью поверхностных и приповерхностных связей атомов, образующих наночастицы металлов.

2. Применение термодинамики к малым (около 1 нм) частицам связано с проблемой определения линии раздела между фазовыми превращениями и разграничением между гомогенным и гетерогенным состояниями системы [5].

Таким образом, энергетические возможности системы могут быть увеличены ее диспергированием. Традиционный путь обычно связан с введением дополнительной энергии, например путем нагревания системы. Действительно, с наноразмерными частицами металлов возможны химические превращения, неосуществимые с компактными металлами. Наночастицы металлов, их атомы и небольшие кластеры можно рассматривать как своеобразные микрореакторы, в которых протекают необычные химические реакции. В последнее время подобные исследования проводятся на кафедре химической кинетики [4]. Кратко остановимся на основных этапах предшествующих работ.

Ученые химического факультета внесли существенный вклад в становление и развитие исследований в области криохимии или химии низких температур. Предмет криохимии составляют поиск и установление закономерностей

специфичных для химических превращений при низких (223–77 К) и сверхнизких (меньше 77 К) температурах. Систематические исследования в этой области химии начались с середины 50-х годов нашего столетия, когда была обнаружена возможность стабилизации активных частиц, таких, как атомы Н, О, N и радикалы NH, NH₂, OH [6], при гелиевых температурах (4 К). Было обнаружено, что концентрация стабилизированных при низких температурах радикалов не превышала 0.1–0.01%.

На химическом факультете изучение криохимических реакций с участием радикалов началось в конце 50-х годов. На кафедре физической химии были исследованы получаемые в электроразряде и стабилизируемые при 77 К радикалы HO₂[•], обнаружено образование высшей перекиси водорода H₂O₄. На кафедре химической кинетики на примере радикалов HO₂[•] было установлено влияние фазовых переходов на процессы гибели радикалов, а также обнаружены явления «ступенчатой» гибели радикалов в низкотемпературных соконденсатах и быстрого, практически взрывного протекания реакций галогенирования, гидрогалогенирования и нитрования двойных связей олефинов при низкой температуре в твердой фазе. На кафедре высокомолекулярных соединений в конце 50-х годов была обнаружена полимеризация мономеров (в основном винилового ряда) при низких температурах в твердой фазе. На кафедре общей химии использование криохимических процессов в начале 60-х годов позволило разработать ряд методов получения твердофазных материалов со специальными свойствами. Методика заключалась в том, что приготовленные водно-солевые растворы подвергали криокристаллизации путем замораживания с высокими (до 1000 К/с) скоростями охлаждения. Последующая обработка полученных при кристаллизации криогранул приводила к получению высокодисперсных (≈ десятки мкм) материалов.

Использование низких температур позволило синтезировать ряд керамических, фармацевтических и композитных материалов. В конце 80-х – начале 90-х годов на кафедре неорганической химии были развернуты работы по изучению высокотемпературной сверхпроводимости.

Результаты исследований ученых химического факультета 60–70-х годов в области криохимии обобщены в работе [7], а в области криохимической технологии – в работе [8]. Вклад ученых химического факультета в развитие химии низких температур получил признание отечественных и зарубежных ученых. Об этом свидетельствует проведение в Москве на химическом факультете МГУ начиная с 1978 г. пяти Всесоюзных конференций, а в 1994 г. – первой Международной конференции по химии низких температур (вторая состоялась в 1996 г. в США, а третья – в 1999 г. в Японии).

В 50–60-е годы в области химии низких температур развивались исследования спектральных и радиоспектральных свойств активных частиц методом матричной изоляции, а также методы препаративной криохимии, направленные на синтез конечных продуктов с высоким количественным выходом. Первоначально методы матричной изоляции и препаративной криохимии существовали как взаимно исключаящие друг друга. Применение низких температур и инертных (типа аргона) матриц позволило стабилизировать высокоактивные частицы, такие как атомы водорода, кислорода, ряда металлов, и начать их изучение. При этом если происходило химическое взаимодействие, то оно исключало процесс замораживания и стабилизации реагентов, особенно в тех случаях, когда химические реакции при низких температурах протекали с высокими выходами [7]. В середине 70-х годов в результате исследований реакций атомов металлов с различными органическими и неорганическими соединениями была выявлена внутренняя взаимосвязь методов матричной изоляции и препаративной криохимии.

В настоящее время установлено, что применение низких и сверхнизких температур, а также процессов конденсации различных соединений открывает новые возможности по синтезу наноразмерных частиц металлов и исследованию реакций с их участием. Формируется и быстро развивается новое направление – крионанохимия частиц металлов. В осуществлении химических реакций при низких температурах особое место принадлежит атомам и малым кластерам металлов. Это связано с тем, что их физические и химические свойства отличаются от свойств металлов в компактном состоянии.

В крионанохимии металлов фундаментальные и научные проблемы сочетаются и тесно переплетаются с техническими и технологическими. Фундаментальные исследования направлены на установление связи между размером и формой частиц металла с его реакционной способностью. Такая информация расширяет представления об элементарном акте химического процесса и возможностях синтеза новых соединений. Технические и технологические задачи направлены на использование наночастиц металлов в создании новых материалов с уникальными оптическими, электрическими, магнитными, сенсорными, каталитическими и механическими свойствами.

Принципиальная возможность использования низких температур для получения кластеров и наночастиц металлов при совместной конденсации паров металлов с различными химическими лигандами иллюстрируется схемой конкурентных последовательно-параллельных реакций, приведенной на рис.1. По данным масс-спектральных исследований, большинство металлов испаряет-

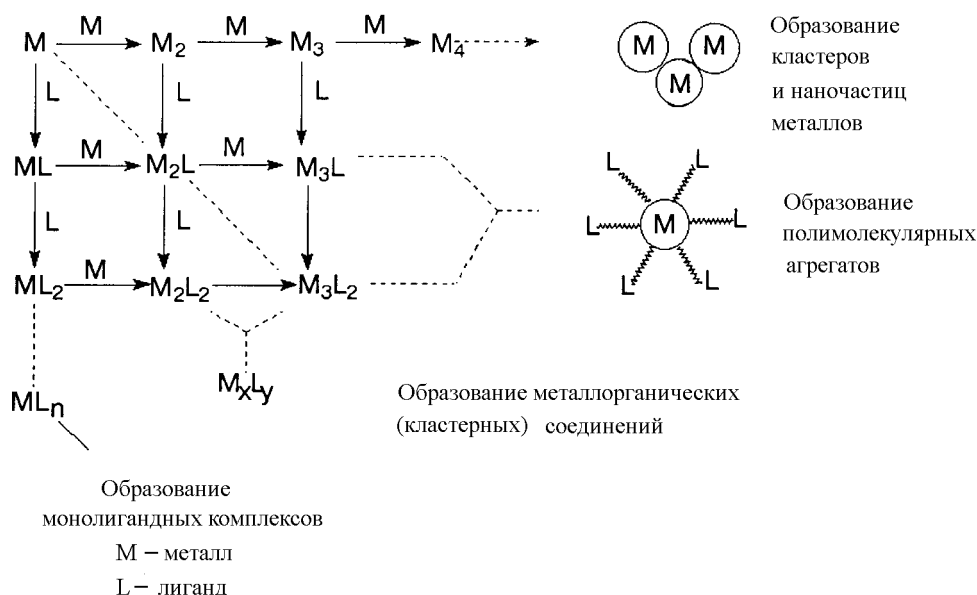


Рис. 1. Схема последовательно-параллельных превращений низкотемпературных соконденсатов металлов и лигандов

ся в виде атомов [9]. Из приведенной на рис. 1 схемы видно, что химические превращения начинаются с атома металла. Если мы конденсируем на охлаждаемую поверхность атомы металла, получаемые при его испарении, то конкурируют процессы их стабилизации и агрегации. Введение в систему лиганда вызывает ряд дополнительных конкурентных процессов, приводящих к получению монолигандных металлорганических соединений или к формированию кластеров металлов различной нуклеарности, стабилизируемых лигандным окружением.

Процессы агрегации атомов металлов и их взаимодействие с различными лигандами осуществляются практически без энергии активации [9]. Это обстоятельство представляет основную трудность в установлении связи между размером частицы и ее реакционной способностью. С высокой активностью малых кластеров металла связаны также проблемы получения и выделения соединений определенного состава. Отмеченные обстоятельства осложняют изучение химической активности частиц металлов. Для исследования активности разных по размерам частиц металлов приходится использовать широкий температурный интервал.

Приведенная на рис. 2 схема отражает влияние температуры и размера частиц металла на их химическую

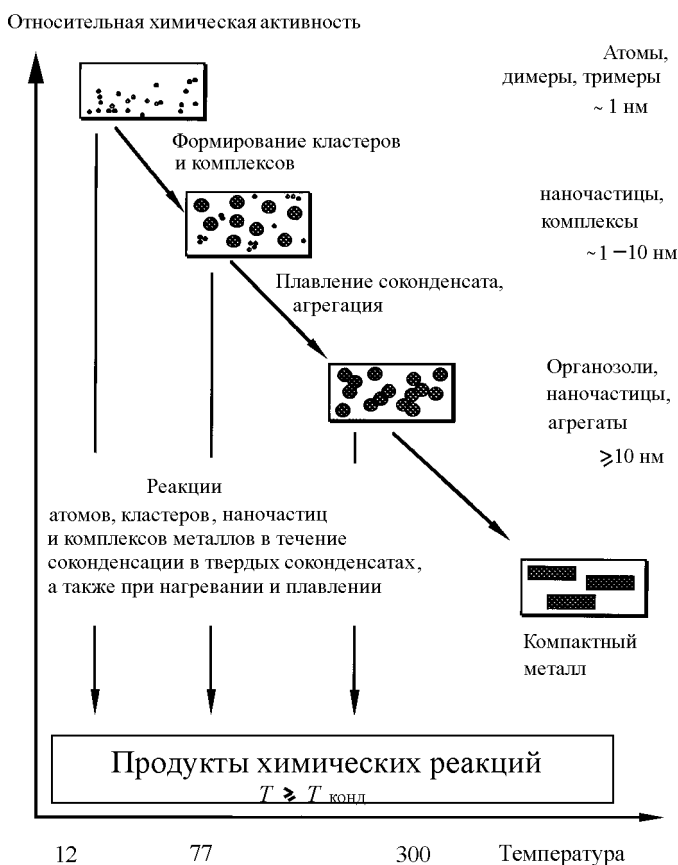


Рис. 2. Влияние размера частиц металла на их относительную химическую активность при разных температурах

активность. Наибольшей химической активностью обладают наименьшие частицы. В не осложненном процессе агрегации конденсате атомы и малые кластеры металлов могут образовывать молекулярные комплексы и вступать в реакции при сверхнизких температурах даже в процессе соконденсации. При этом активность димеров может быть выше активности атомов [3].

Конкурентные реакции, представленные на рис. 1, являются сложными многофакторными процессами, происходящими при низких температурах в неравновесных условиях. Для исследования подобных процессов используют криостаты, позволяющие регистрировать ИК-, УФ-спектры и спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и комбинационного рассеяния [7, 9]. Разработаны специальные реакторы для измерения механических напряжений в формируемых соконденсатах [10], создан дифференциальный сканирующий низкотемпературный пленочный калориметр [11].

Осуществление конкурирующих криохимических реакций с участием частиц металлов и их направление зависят от многих факторов. Наиболее важные экспериментальные факторы, влияющие на активность частиц, и некоторые методы, используемые для изучения процессов с участием наночастиц металлов, приведены на рис. 3. Влияние условий формирования образца на химические превращения в низкотемпературных соконденсатах рассмотрено в обзоре [12].

В низкотемпературных соконденсатах обнаружено влияние размерных эффектов на протекание химических превращений. В одних случаях имеет место зависимость химического превращения от числа атомов в частице металла, в других – зависимость скорости реакции и выхода продукта от толщины пленки соконденсата. Например, в низкотемпературных соконденсатах магния с дихлорэтаном при 80 К и толщине пленки 20–100 мкм с мольным соотношением реагентов 1:10 при слабом механическом воздействии (удар иглой с энергией $5 \cdot 10^{-3}$ Дж) наблюдается взрывная реакция. Пленка трескается, отслаивается от подложки, возможен выброс продукта в объем. Распространение реакции происходит за время < 0.01 с [13]. Изучение системы магний – дихлорэтан при низких температурах показало, что в зависимости от соотношения реагентов, температуры опыта и механических напряжений, возникающих при формировании пленки, взрывные процессы происходят самопроизвольно при достижении пленкой определенной критической толщины [10, 14]. Взрывная реакция наблюдается в интервале температур 80–90 К и отсутствует при температуре 110 К, а также при содержании магния менее 3 мол. %. Критическая толщина самопроизвольной взрывной реакции уменьшается с увеличением содержания магния [14]. Критические явления в низкотемпературных соконденсатах имеют место и в системах, не содержащих частиц металла. Изменение структуры соконденсата в процессе его формирования при низких температурах обнаружено, например,

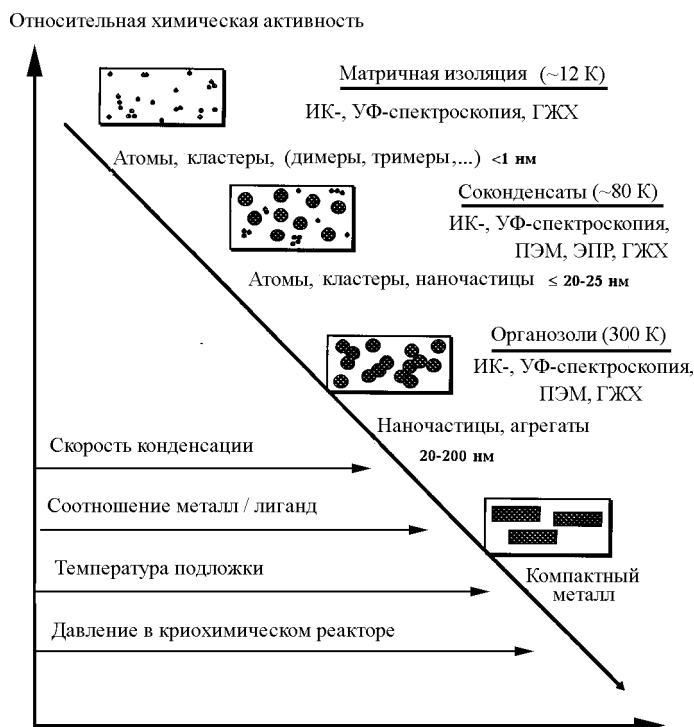


Рис. 3. Зависимость относительной химической активности частиц металлов от различных факторов и методы исследования

в реакции ацетилхлорида с диэтиламино. При этом, как и в системе магний – дихлорэтан, реакция не имела места при температуре 110 К и проходила со взрывом при более низких температурах, когда толщина пленки достигала определенной критической величины. Зависимость от состава сококонденсата имела оптимальный характер, наименьшие значения критической толщины соответствовали стехиометрическому составу. Переход температуры от 80 к 90 К увеличивал значение критической толщины пленки для сококонденсатов одинакового состава [14]. Ранее быстрые самопроизвольные процессы при росте пленок наблюдали и в реакциях галогенов и галогеноводородов с олефинами [7, 12].

Для исследования фазовых превращений низкотемпературных пленок создан дифференциальный сканирующий калориметр [11]. С помощью этого калориметра обнаружено явление быстрого выделения тепла при конденсации паров воды на поверхность, охлаждаемую до температуры 80 К. При скорости конденсации $5 \cdot 10^{16}$ молек/с·см² происходило спонтанное быстрое выделение тепла при 80 К, когда критическое значение толщины пленки достигало 4–5 мкм. Детальное исследование этого явления позволило связать его с частичной самопроизвольной кристаллизацией аморфной воды [15]. Критическая толщина зависит от скорости конденсации и в интервале 80–100 К экспоненциально зависит от температуры. Самопроизвольная взрывная кристаллизация при росте пленок аморфных конденсатов наблюда-

лась при гелиевых температурах для таких металлов, как Sb, Bi и др. [16, 17].

Наличие сходных явлений для разных систем свидетельствует о том, что конкретная химическая природа веществ имеет, вероятно, второстепенное значение. Совместное применение методов криотензометрии, ИК-спектроскопии и термического анализа позволило выявить ряд общих особенностей самопроизвольных критических явлений в конденсатах различной химической природы:

- 1) исходное состояние пленки, как правило, аморфное или стеклообразное, после взрывной реакции образец кристалличен (выход продуктов близок к 100%);
- 2) процессы сопровождаются быстрым выделением тепла и механической энергии, предвзрывные процессы отсутствуют;
- 3) взрывные явления могут охватывать часть пленки или повторяться, если после первого взрыва формирование пленки продолжается;
- 4) взрывная реакция может инициироваться тепловым или внешним механическим воздействием; она может возникнуть и самопроизвольно после окончания формирования пленки при ее выдерживании в изотермических условиях;

5) условия формирования влияют на критическую толщину пленки, при которой наблюдается взрывной процесс; увеличение температуры подложки и уменьшение скорости сококонденсации затрудняют осуществление самопроизвольных взрывных процессов.

Отмеченные особенности и феноменологическое сходство низкотемпературных сококонденсатов двух веществ с самопроизвольной кристаллизацией индивидуальных соединений позволяют считать, что процессы формирования и изменения структуры сококонденсатов при низких температурах имеют определяющее значение по отношению к конкретному химическому механизму.

Исследования проводили на основе модели, в которой взрывные процессы инициируются возникновением трещин в формирующейся пленке после достижения предела ее прочности. Пленка формируется под механическим воздействием наносимых слоев сококонденсата. Образование пленки начинается с роста отдельных несприкасающихся островных зародышей, растущих в форме полусфер. На этой стадии имеют место слабые сжимающие (за счет поверхностных эффектов) напряжения. По мере формирования пленки островки начинают расти в виде столбчатых колонн с плотно соприкасающимися границами. Межатомные силы на границах зерен проявляются как растягивающие напряжения, поэтому большим площадям контакта соответствуют большие напряжения. Предлагаемая модель объясняет зависимость механических напряжений от условий формирования образца. При увеличении температуры подложки увеличивается подвижность молекул, что приводит к укрупнению существующих зародышей, а не к образованию новых. При последующем росте пленки зерен образуется меньше, но они

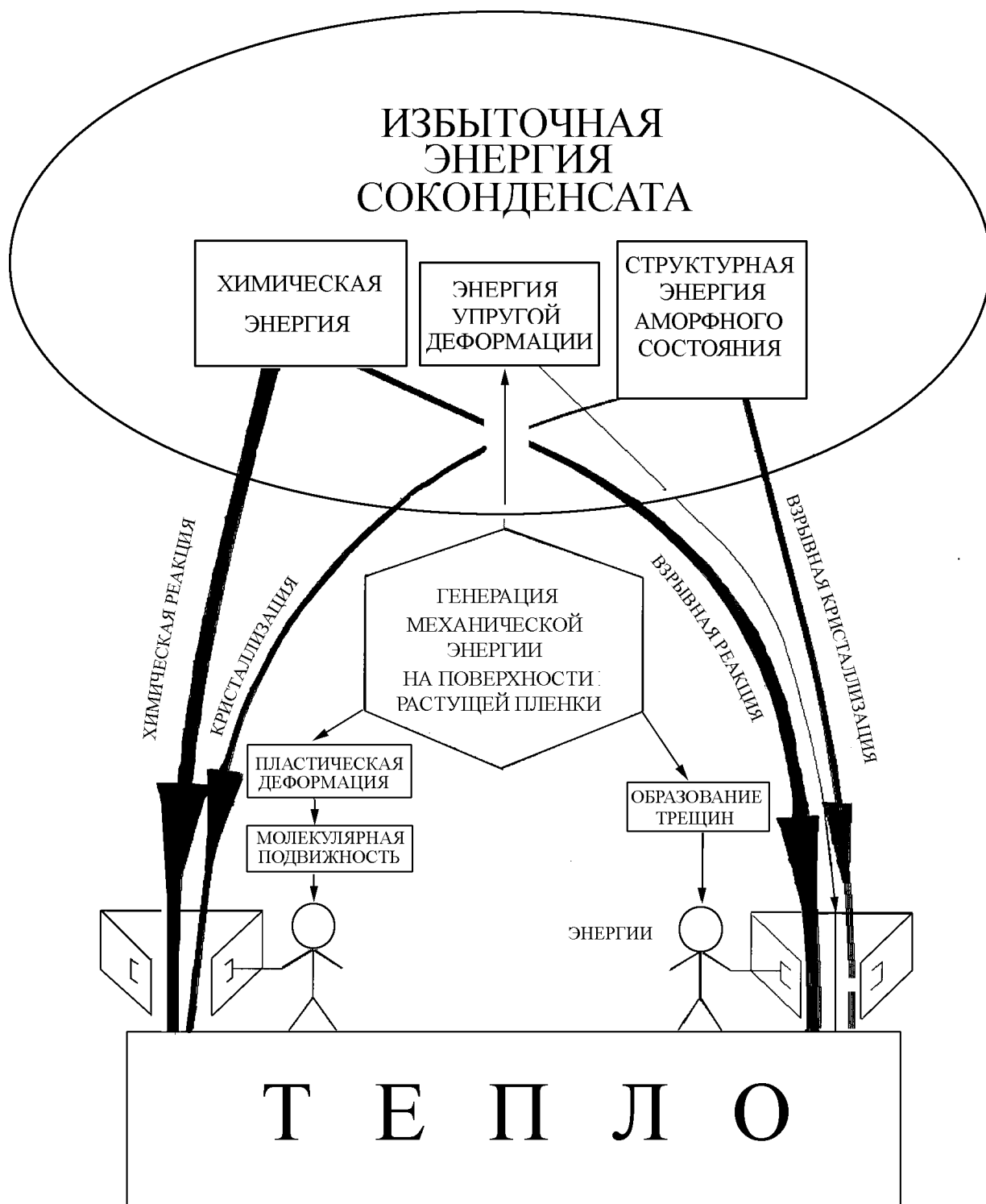


Рис. 4. Конкурентные химические превращения в растущих конденсатах при низких температурах

имеют большие размеры. Это соответствует уменьшению площади контакта между зернами и ведет к понижению внутренних напряжений в образце. При этом, как показывает эксперимент, уменьшаются механические напряжения и увеличивается критическая толщина образца.

При увеличении толщины пленки возможно укрупнение столбчатых зерен, связанное с увеличением длины и поперечного сечения зерна. При некоторой критической толщине это делает границу между зернами неустойчивой. Происходящая перестройка, по-видимому, понижает прочность образца. При постоянном уровне внутренних напряжений это приводит к образованию трещин, перестройке структуры и инициированию быстрой химической реакции или кристаллизации.

Для соконденсатов паров воды показано, что полученные на криотензометре и криокалориметре значения критической толщины описываются экспоненциальными зависимостями с совпадающими в пределах ошибок показателями [18]. Подобное совпадение указывает на соответствие процессов самопроизвольной кристаллизации и образования трещин, инициирующих кристаллизацию аморфного состояния. Удельные объемы кристаллической и аморфной фаз различаются, что способствует

дальнейшему растрескиванию. Образованию трещин способствуют также локальные разогревы, возникающие при кристаллизации, так что оба процесса оказываются связанными положительной обратной связью. Избыточная свободная энергия аморфной фазы может дополнительно способствовать возникновению критических явлений в низкотемпературных соконденсатах. Выделяющаяся в реакциях энергия может частично расходоваться на увеличение избыточной свободной энергии и способствовать возникновению самоподдерживающейся химической реакции. Процессы, которые, возможно, протекают в растущем соконденсате, в общем виде схематически представлены на рис. 4. Для конкретной системы направление превращения будет зависеть от размера частиц, неравновесности системы и процессов релаксации [19].

Эксперименты по получению и исследованию наноразмерных частиц металлов, в том числе при низких температурах, связаны с большими трудностями. В этой связи возрастает значение теоретического моделирования строения, электронных, оптических и других свойств частиц металлов, процессов их агрегации.

В настоящее время при теоретическом исследовании наночастиц металлов наиболее эффективные результаты можно ожидать от неэмпирических квантовохимических расчетов в сочетании с представлениями, развитыми в физике твердого тела и молекулярной динамике для учета влияния среды. Комплексное решение перечисленных выше направлений представляет важную фундаментальную проблему. При этом теоретические подходы необходимо сочетать с практическими исследованиями наноразмерных частиц, а также получением новых материалов, включающих подобные частицы.

Для теоретического описания свойств частиц металла, изолированных в матрице, использовано кластерное приближение. Система моделируется гетерокластером, состоящим из значительного числа атомов инертного газа и молекулярной подсистемы включения – кластера металла. Основные этапы решения, комбинирующие методы молекулярной динамики и квантовой химии, описаны в работе [20]. Влияние атомов окружения на электронные свойства кластера внедрения анализировали с помощью одноэлектронного эффективного потенциала, построенного по принципам теории функционала электронной плотности [21, 22] или на основе решения полной квантовохимической задачи для молекулы внедрения совместно с небольшим числом атомов ближайшего окружения [23]. Рассмотренный подход использован для изучения кластеров лития Li_n ($n = 3-5$), включенных в матрицу аргона [21], и объяснения спектральных свойств для кластеров Na_2 , стабилизированных в криптоне [22].

С развитием псевдопотенциальных приближений стало более доступно исследование систем, включающих два металла. Структуры, энергии и спектры гомонуклеарных и смешанных бинарных композиций ряда металлов рассмотрены в работах [24, 25]. При вычислении использова-

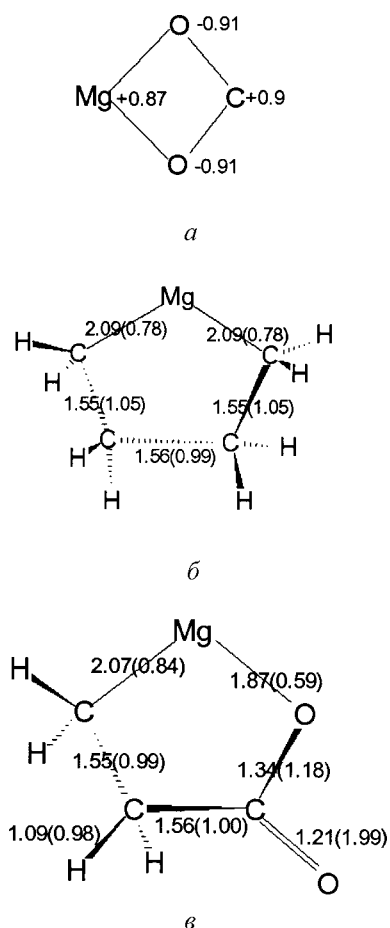
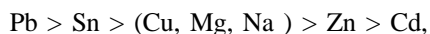


Рис. 5. Структура: *a* – комплекса магний – диоксид углерода; *b* – соединения магний – димер этилена; *c* – соединения магний – этилен – диоксид углерода

ли комплекс программ GAMESS и методы псевдопотенциалов. Для каждого кластера металла равновесные геометрические конфигурации относились к глобальному минимуму на потенциальной поверхности, которую находили методом Хартри–Фока и стандартным векторным анализом. Энергии полученных геометрических конфигураций пересчитывали затем с помощью перетурбационного метода второго порядка Меллера–Плессе [26]. Были получены энергии связывания кластеров, содержащих серебро (AgM , AgM_2 , Ag_2M), и диссоциации по различным каналам. По своему сродству к серебру металлы можно расположить в следующий ряд:



откуда следует, что комбинации AgPb и AgSn являются наиболее стабильными в смешанных кластерах из двух металлов [24].

Квантовохимические расчеты были использованы также для анализа взаимодействия атомов и димеров магния с галогенметанами. Расчеты геометрии, энергетике и колебательных частот моно- и бимагнийгалогенидов, а также параметры возможных продуктов реакции рассмотрены в работах [27, 28]. Анализ расчетных и экспериментальных данных по взаимодействию частиц магния с CH_3Cl и CH_3Br в интервале 12–40 К показал, что металлорганические соединения содержат один атом магния, внедренный по связи углерод – галоген, что было подтверждено в [29]. Ранее на примере взаимодействия атомов и небольших кластеров магния с галогенметанами предполагалась возможность внедрения димеров [3].

Атомы, кластеры и наночастицы объединяет то, что по причине нескомпенсированности связей все они являются высокоэнергетическими частицами. Химические свойства малых частиц различных металлов обладают сходной активностью [3]. Однако это не всегда влечет за собой потерю селективности. Реакционная способность атомов и малых кластеров в сопоставимых условиях практически не изучена. Потребность в сравнении свойств разных частиц ставит перед исследователями задачу измерения или оценки их энергии. По нашему мнению, это можно осуществить экспериментально, вводя в систему соединения с известными спектральными и термодинамическими характеристиками. При этом особый интерес представляет возможность конкуренции или сопряжения реакций при наличии в реакционной смеси двух соединений, способных взаимодействовать с металлом. Возможен и другой подход, основанный на одновременном взаимодействии двух разных металлов с одним и тем же соединением.

Оценить реакционную способность атомов, кластеров и наночастиц металлов удалось, используя метод матричной изоляции при сверхнизких (10–40 К) температурах. В сочетании с неэмпирическими квантовохимическими расчетами метод матричной изоляции позволяет получать информацию о спектральных и энергетических свойствах систем, включающих частицы металлов. При сверхнизких

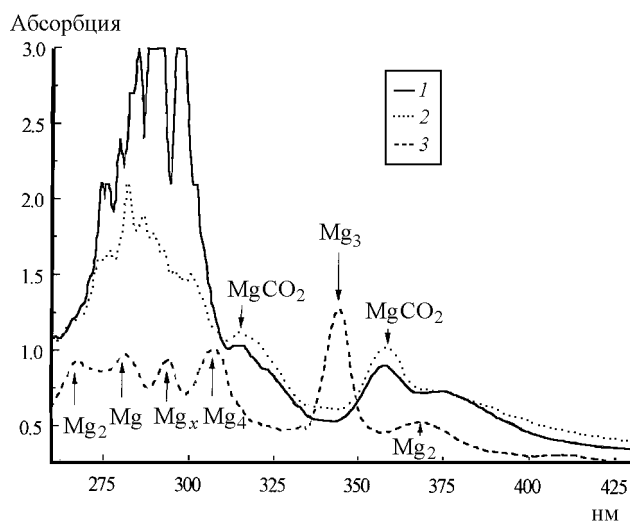
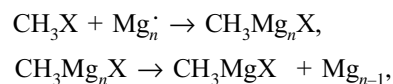


Рис. 6. Электронные спектры системы магний – диоксид углерода (1:150): 1 – после конденсации, 2 – после нагревания до 27 К, 3 – спектр конденсата магния в аргоне (1:200)

температурах активные частицы металлов во многих случаях способны к различным химическим превращениям. Наиболее часто это наблюдается при совместной конденсации паров металла и паров другого химического соединения в отсутствие инертной матрицы, в качестве которой наиболее часто используют аргон.

Современные теоретические и экспериментальные возможности ограничивают количественное изучение сложных многоэлектронных систем. Поэтому изучение реакционной способности частиц проводили на примере реакций с углекислым газом, этиленом и метилгалогенидами. В качестве металла использовали магний и самарий. Выбор этих металлов связан с тем, что в препаративных условиях они образуют металлорганические соединения [30, 31]. Представляло интерес сравнить свойства магния и самария на атомном и кластерном уровнях.

Взаимодействие частиц магния с хлористым и бромистым метаном в соотношении $\text{CH}_3\text{X}:\text{Ag}$ (1:40, 1:50) привело к образованию реагентов Гриньяра с внедрением по связи углерод – галоген одного атома магния. Этот результат получен путем сочетания экспериментальных исследований в температурном интервале 10–40 К с неэмпирическими квантовохимическими расчетами. Он детально проанализирован в работе [32]. В отдельных экспериментах использовали облучение конденсатов светом ртутной лампы с отсекающим фильтром ($\lambda > 300$ нм). Энергия подобного облучения недостаточна для возбуждения атомов магния, резонансное поглощение которого находится при 280 нм, но достаточна для возбуждения малых кластеров металла. Поэтому наиболее вероятно, что происходит внедрение возбужденного кластера магния, протекающее по схеме



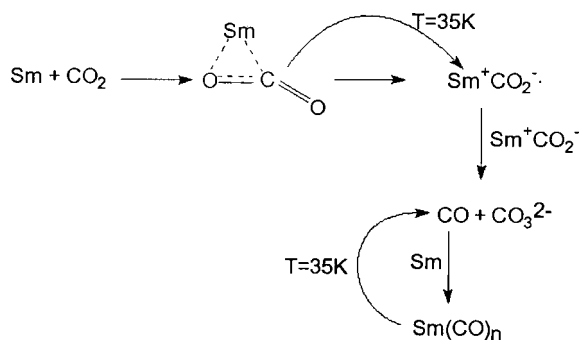


Рис. 7. Схема реакции самария с диоксидом углерода в матрице аргона: прямые линии – реакции, протекающие в процессе соконденсации; изогнутые линии – реакции, протекающие при нагревании соконденсата

где X – атом галогена. Проведение соконденсации самария с метилгалогенидами в аналогичных условиях при соотношении $\text{CH}_3\text{X}:\text{Ag}$ (1:50) показало, что в отличие от магния самарий реагирует в процессе соконденсации, и основным продуктом реакции, по данным ИК-спектроскопии, является метан [33]. Полосы поглощения исходных метилгалогенидов после конденсации имеют низкую интенсивность, а в спектре присутствуют две интенсивные полосы поглощения при 3004 и 1301 см^{-1} . Эти полосы не изменяются при отжиге матрицы и совпадают с полосами поглощения метана. Вывод об образовании метана был дополнительно подтвержден соконденсацией самария с неразбавленным метаном. В ИК-спектрах обнаружены полосы поглощения метана: два фундаментальных поглощения метана ν_3 (3004 см^{-1}) и ν_4 (1300 см^{-1}), обертона $2\nu_4$ (2593 см^{-1}) и составная полоса при 2816 см^{-1} .

Таким образом, сравнительное изучение в сопоставимых условиях реакционной способности магния и самария выявило принципиальное различие в поведении двух металлов. В условиях матричной изоляции в результате взаимодействия магния с металлгалогенидами получается реагент Гриньяра, а самарий не образует металлоорганического соединения и восстанавливает метилгалогениды до метана.

Взаимодействие магния с диоксидом углерода изучали в соконденсатах с CO_2 и его смесях с аргоном (1:20). В ИК-спектрах наблюдали спектр поглощения CO_2 и три новые малоинтенсивные полосы поглощения: 1594, 1370 и 860 см^{-1} . Нагревание матрицы до 40 К приводило к росту их интенсивности. Отсутствие изменений в спектрах при нагревании позволило предположить, что происходит только координация магния диоксидом. Квантово-химические расчеты позволили определить оптимальную равновесную геометрию комплекса магния с диоксидом углерода и рассчитать частоты нормальных колебаний [32]. Структура комплекса магний – диоксид углерода и рас-

пределение зарядов показаны на рис. 5, а. Расчет величины зарядов атомов показал, что комплекс является ион-радикальной парой $\text{Mg}^+\text{CO}_2^{\cdot-}$. Согласно расчетам, ион-радикальная пара метастабильна (стабилизацию обеспечивает матрица аргона). Электронные спектры соконденсата $\text{Mg}-\text{CO}_2$ приведены на рис. 6, где показано, что непосредственно после конденсации в матрице отсутствуют димеры, тримеры и тетрамеры магния. Полосы поглощения Mg_x при нагреве соконденсата до 27 К практически полностью уничтожаются, а полосы поглощения атомов магния лишь уменьшаются, т.е. кластеры магния имеют большую активность, чем атомы металла.

Самарий активнее магния и реагирует с диоксидом углерода уже в момент конденсации. При этом образуются как комплексы, так и вторичные продукты. По данным ИК-спектров обнаружена интенсивная полоса CO сразу же после окончания конденсации, что позволяет предположить образование карбоната. Широкая слабая полоса около 1950 см^{-1} коррелирует с известными частотами поглощения высших карбониллов редкоземельных элементов [34]. Полосы поглощения 1586, 1370 и 862 см^{-1} находятся близко к полосам анион-радикала $\text{CO}_2^{\cdot-}$ в реакции с магнием и, видимо, могут быть отнесены к ион-радикальной паре $\text{Sm}^+\text{CO}_2^{\cdot-}$, устойчивой к нагреванию матрицы до 35 К. Кроме анион-радикала самарий образует еще один комплекс с диоксидом углерода, который разлагается при нагревании. Группа полос 1795 ($\nu \text{C}=\text{O}$), 1016 ($\nu \text{C}-\text{O}$), 765 (δOCO), 550 ($\nu \text{Sm}-\text{C}$), отвечающая угловому комплексу SmCO_2 , исчезает при нагревании. На основании спектральных данных и результатов отжига матрицы взаимодействие самария с диоксидом углерода можно представить схемой, приведенной на рис. 7 [33].

Самарий образует с диоксидом углерода комплекс углового строения. Первыми продуктами являются CO и соответственно карбонат анион CO_3^{2-} . Кроме того, образуется анион-радикал $\text{CO}_2^{\cdot-}$ и карбонил самария неизвестного строения. При нагревании до 35 К комплекс самария с углекислым газом превращается в стабильные продукты – карбонат и анион-радикал. Изучение электронных спектров самария с диоксидом углерода позволило, как и в случае магния, сделать вывод о более высокой активности кластеров самария по сравнению с его атомами. Относительная реакционная способность различных частиц самария с диоксидом углерода показана на рис. 8.

Взаимодействие магния с этиленом изучено в соконденсатах с неразбавленным этиленом и его смесью с аргоном $\text{C}_2\text{H}_4:\text{Ag} = 1:20$. Нагрев матрицы приводил к появлению большого числа новых полос поглощения в диапазонах 3050–2800 и 800–400 см^{-1} . Полная оптимизация геометрии частицы $\text{Mg}-\text{C}_2\text{H}_4$ показала, что взаимодействие не ограничивается образованием ван-дер-ваальсового комплекса. На расстоянии более 4 Å имеется небольшой минимум энергии (0.8 ккал/моль). Геометрия этилена не изменяется, и частоты его колебаний смещаются на 1–2 см^{-1} . В соконденсатах аргона и этилена наблюдали

полосы поглощения димеров этилена, поэтому было проанализировано взаимодействие атома магния с двумя молекулами этилена. Расчет показал, что система $Mg \cdot 2C_2H_4$ с симметрией C_{2v} имеет значительный минимум только при снятии ограничений по симметрии. Минимуму соответствует пятичленная циклическая структура, приведенная на рис. 5, б.

Рассчитанные частоты ИК-спектров циклического соединения $Mg \cdot (C_2H_4)_2$ достаточно точно совпадают с полученными экспериментально.

Исследование соконденсатов этилена с самарием показало, что самарий, как и магний, интенсивно взаимодействует с этиленом. Изменение концентрации этилена показало, что ИК-спектр состоит из двух наборов полос поглощения, отнесенных к комплексам $Sm(C_2H_4)$ и $Sm(C_2H_4)_2$. Полосы поглощения комплексов обнаружены также в видимом диапазоне при 480 и 529 нм. Отнесение полос поглощения к двум различным комплексам было основано на зависимости интенсивности поглощения от концентрации этилена в матрице. Если полоса поглощения имела минимальную интенсивность в соконденсате с неразбавленным этиленом и при разбавлении аргоном ее интенсивность увеличивалась, то эту полосу относили к колебаниям низшего комплекса металла. На основании отнесения частот комплексов можно было предположить, что, в отличие от магния, комплекс $Sm(C_2H_4)_2$ имеет сэндвичевую структуру.

Было проведено исследование реакции магния и самария со смесью этилена и диоксида углерода. Непосредственно после конденсации ИК-спектр системы $Mg-C_2H_4-CO_2-Ag$ представлял собой наложение спектров этилена и диоксида углерода. Нагревание приводило к появлению полос, характерных для анион-радикала CO_2^- , причем их интенсивность была сопоставима с интенсивностью полос, полученных в отсутствие этилена. Кроме того, были обнаружены три новые полосы поглощения 1786, 1284 и 1256 см^{-1} , характерные только для взаимодействия всех трех составляющих. Согласно проведенным расчетам, для соединения состава $Mg(C_2H_4)CO_2$, так же как и для соединения $Mg(C_2H_4)_2$, проявляется тенденция к образованию пятичленного цикла. Предполагаемая структура соединения приведена на рис. 5, в. Расчет частот и интенсивности полос поглощения колебательного спектра показывает, что соединение $Mg(C_2H_4)CO_2$ имеет только две интенсивные полосы 1222 и 1763 см^{-1} , которые точно совпадают с экспериментальными. Первая полоса соответствует преимущественно связанным деформационным колебаниям CH_2 и валентным колебаниям $C-O$, а вторая (1763 см^{-1}) – связанным деформационным колебаниям CH_2 и валентным колебаниям $C=O$.

Изучение взаимодействия самария со смесью C_2H_4 и CO_2 показало, что самарий, как и магний, реагирует преимущественно с диоксидом углерода. Полосы поглощения комплексов самария с этиленом в ИК-спектре после соконденсации не были обнаружены. Были найдены полосы

поглощения, принадлежащие соединениям, включающим углекислый газ и этилен. Для понимания детального механизма взаимодействия магния и самария со смесями этилена и диоксида углерода необходимы дальнейшие исследования возможностей осуществления при низких температурах сопряженных реакций. На важность таких работ указывает факт взрывного протекания реакции в системе $Mg-C_2H_4-CO_2$ при температуре 100 К [35]. В случае тройных систем металл – диоксид углерода – этилен не вполне ясно, почему магний и самарий реагируют только с углекислым газом и не образуют комплексов с этиленом. К подобным тонким эффектам можно отнести и факт выделения дейтерия (D_4) при взаимодействии самария с этиленом [36].

Интересные особенности обнаружены и в протекании реакций с участием наночастиц двух металлов [37]. В процессе разработки различных криохимических методов получения и стабилизации наночастиц металлов было предложено использовать полимеризующиеся при низких температурах мономеры. Одним из таких мономеров оказался полипараксилилен. Использование полипараксилилена для стабилизации наночастиц Ag , Zn , Cd , Pb и ряда других металлов рассмотрено в работах [4, 38–40], а применение полипараксилиленовых пленок с наночастицами свинца в качестве сенсорного материала на аммиак – в работе [41].

Метод совместной низкотемпературной конденсации паров серебра и ряда других металлов (Sn , Pb) и мономеров акрилового ряда использовали для получения кластеров и наночастиц металлов, а также для изучения их физико-химических свойств. Методика получения подобных частиц описана в работах [4, 42, 43]. Найдено, что совместная конденсация метилакрилата (МА) и серебра при

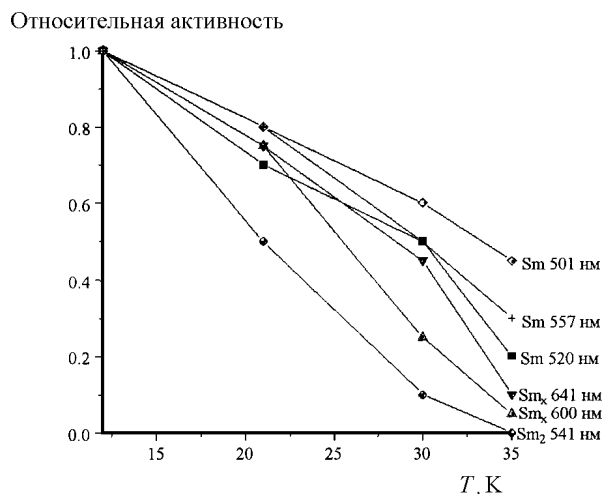


Рис. 8. Относительная активность атомов и кластеров самария в реакции с диоксидом углерода в зависимости от температуры

77 К и последующее нагревание до 300 К инициируют полимеризацию метилакрилата. Глубина полимеризации, по данным ЯМР и по количеству не вошедшего в процесс полимеризации мономера, составляет 3%. По данным просвечивающей электронной микроскопии, размер стабилизированных частиц серебра составляет ~10–15 нм.

Изучение системы метилакрилат – свинец показало, что свинец не инициирует полимеризацию метилакрилата. Метилакрилат, введенный со свинцом в конденсат, можно снова количественно выделить испарением. Аналогично системе свинец – метакрилат ведет себя и тройная система серебро – свинец – метакрилат. Подобное поведение можно связать или с неаддитивными изменениями свойств наночастиц при переходе от бинарных систем ($\text{Ag} - \text{MA}$ и $\text{Pb} - \text{MA}$) к тройным ($\text{Ag} - \text{Pb} - \text{MA}$), или с эффективным ингибированием частицами свинца полимеризации метилакрилата, инициируемой частицами серебра. Размер частиц в тройной системе не превышает 5 нм. Концентрацию металлов в органозолях определяли атомно-эмиссионной спектроскопией (серебро) и рентгено-флуоресцентным анализом (свинец). Метилакрилат является, очевидно, менее эффективным стабилизатором наночастиц, чем полиметилакрилат, который создает на поверхности частицы полимерную оболочку, предотвращающую их агрегацию.

Интересную информацию дают спектры поглощения криохимически синтезированного органозоля Ag-Pb-MA . Полоса поглощения плазмона серебра Ag-MA имеет максимум в области 416–420 нм [43]. Максимум полосы поглощения плазмона свинца находится при ~220 нм. В спектре органозоля Ag-Pb-MA в атмосфере аргона полоса поглощения плазмона серебра сдвинута в «красную» область ($\lambda_{\text{макс}} = 438$ нм). Введение воздуха приводит к увеличению $\lambda_{\text{макс}}$ до 453 нм.

Дальнейшие исследования позволяют оценить влияние состава биметаллических наночастиц, структуры и свойств поверхностного слоя органического лиганда на оптические и химические свойства синтезируемых при низких температурах наночастиц металлов и их органозолой. В настоящее время данные электронной микроскопии позволяют в качестве основной причины «красного» сдвига (416–438 нм) в инертной атмосфере считать агрегацию частиц. Окисление свинца кислородом воздуха может влиять на стабильность биметаллических наночастиц. Длинноволновые сдвиги $\lambda_{\text{макс}} = (438-453)$ нм можно также связать с процессами агрегации и, возможно, с изменением электронного состояния биметаллических частиц при окислении свинца.

Проблема исследования наночастиц металлов, как и всякая крупная проблема, ставит большие фундаментальные и прикладные задачи. Многие из них сформулированы и обсуждены в работах [4, 39].

На основании рассмотренного в настоящей статье материала следует остановиться на дискуссионной проблеме размерных эффектов в химии и написании стехиометрических уравнений с участием наночастиц металлов. На примере химических реакций, протекающих при низких температурах с участием частиц металлов, прослеживается взаимосвязь между реакционной способностью частиц и числом участвующих в реакции атомов. Имеют место различные критические явления, связанные с размерами, в частности с толщиной пленки исследуемых при низких температурах соконденсатов.

В настоящее время только начинают проясняться и устанавливаться определенные зависимости между строением и размером наночастиц металлов и их химической активностью. Повышенная активность малых кластеров металлов связана с размерными эффектами. Это такие эффекты, при которых размер частицы хотя бы в одном измерении сопоставим с корреляционным масштабом определенного явления, например размером магнитного домена или длиной свободного пробега. По нашему мнению, в химии можно для определения размерных эффектов использовать величины межатомных расстояний, в частности ван-дер-ваальсовы радиусы. Сближение на подобные расстояния является практически первой стадией осуществления химического взаимодействия.

С размерными эффектами в химии тесно связана и фундаментальная проблема написания стехиометрического уравнения химической реакции с участием наночастиц металлов, а также их термодинамического и кинетического описания.

Первоначально криохимические превращения с участием частиц металлов рассматривались только как реакции атомов. Для реакций в низкотемпературных конденсатах был широко распространен термин «атомный паровой синтез». Затем в левой части уравнений, описывающих криохимические превращения, появились наряду с символами атомов обозначения и более крупных частиц (M_n , где $n \geq 1$). До настоящего времени практически нет работ, где был бы сведен материальный баланс по исходным веществам и конечным продуктам с участием наночастиц металлов. Наличие подобного баланса позволило бы написать стехиометрическое уравнение реакции. Один из возможных подходов к решению этой проблемы, по нашему мнению, может состоять в сочетании методов электронного парамагнитного резонанса с высокочувствительной газовой хроматографией, ИК- и УФ-спектроскопией.

В связи с потребностями техники частицы металлов оказались более детально изученными. В настоящее время основные направления фундаментальных исследований наночастиц, как показывают последние международные конференции в этой области [44, 45], активно смещаются в сторону наук о жизни, таких как медицина и биология.

Работа частично финансирована грантом РФФИ 99-03-32206.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М., 1986. С. 367.
2. Haberland H. Clusters at Atoms and Molecules: Theory, Experiment and Clusters at Atoms. Springer Series in Chemical Physics. 1994. **52**. P. 100.
3. Klabunde K.J. Free Atoms, Clusters and Nanoscale Particles. N.Y., 1994. P. 311.
4. Сергеев Г.Б. Химическая физика на пороге XXI века. М., 1997. С. 149.
5. Шаршоров М.Х. Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов и соединений и его влияние на фазовые превращения и свойства. М., 1999.
6. Образование и стабилизация свободных радикалов / Под ред. А. Басса и Г. Бройда. М., 1962.
7. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. М., 1978. С. 296.
8. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можжаев А.П. Основы криохимической технологии. М., 1987.
9. Криохимия / Под ред. М. Москвица, Г. Озина. М., 1979.
10. Ефремов М.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1995.
11. Ефремов М.Ю., Бацулин А.Ф., Сергеев Г.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1999. **40**. № 3. С. 194.
12. Сергеев Г.Б. Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1990. **35**. С. 566.
13. Сергеев Г.Б., Загорский В.В., Косолапов А.М. // Хим. физика. 1982. **1**. С. 1719.
14. Sergeev G.B., Efremov M.Yu. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. **978**. P. 17.
15. Ефремов М.Ю., Бацулин А.Ф., Сергеев Г.Б. // Mendeleev Commun. 1999. № 1. P. 9.
16. Кузьменко В.М., Навозенко Ю.В. Физ. мет. и металловед. 1991. № 5. С. 169.
17. Шаловский В.А., Кузьменко В.М. // Усп. физ. наук. 1989. **157**. С. 311.
18. Бацулин А.Ф. Дипломная работа. Химический факультет МГУ. 1998.
19. Sergeev G.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1998. **313**. P. 155.
20. Немухин А.В., Григоренко Б.Л., Сергеев Г.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1995. **38**. С. 379.
21. Grigorenko B.L., Nemukhin A.V., Sergeev G.B. // Phys. Rev. B. 1994. **50**. № 24. P. 1866.
22. Nemukhin A.V., Grigorenko B.L., Sergeev G.B. // Can. J. Phys. 1994. **72**. P. 909.
23. Nemukhin A.V., Grigorenko B.L. // Chem. Phys. Lett. 1995. **233**. P. 625.
24. Ермилов А.Ю., Немухин А.В., Сергеев Г.Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 1998. **62**. С. 1169.
25. Sergeev G.B., Nemukhin A.V., Sergeev B.M., Shabatina T.I., Zagorskii V.V. // Nanostructured materials. 1999. **11**. С. 345.
26. Stevens W.J., Bash H., Krauss M.J. // J. Chem. Phys. 1984. **81**. P. 6026.
27. Nemukhin A.V., Solov'ev V.N., Sergeev G.B., Topol I.A. // Mendeleev Com. 1996. P. 5.
28. Solov'ev V.N., Sergeev G.B., Nemukhin A.V., Burt S.K., Topol I.A. // J. Phys. Chem. A. 1997. **101**. № 46. P. 8625.
29. Bare W.D., Adreus L.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. **120**. P. 7293.
30. Lindsell W.E. // Comprehensive Organometallic Chemistry II. A review of literature 1982–1994 / Ed. E.W. Abel, F.G.A. Stone 1995. **1**. P. 57.
31. Edelmann F.T. // Comprehensive Organometallic Chemistry II. A review of literature 1982–1994 / Ed. E.W. Abel, F.G.A. Stone 1996. **4**. P. 11.
32. Solov'ev V.N., Polykarpov E.V., Nemukhin A.V., Sergeev G.B. // J. Phys. Chem. A. 1999 (in press).
33. Solov'ev V.N., Sergeev G.B. // Mendeleev Com. 1999 (in press).
34. Klotzbuecher W.E., Petrukhina M.A., Sergeev G.B. Mendeleev Com. 1994. P. 5.
35. Сергеев Г.Б., Загорская О.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1987. **28**. С. 362.
36. Соловьев В.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1998. С. 116.
37. Sergeev B.M., Sergeev G.B., Prusov A.N. // Mendeleev Com. 1998. P. 1.
38. Sergeev G.B., Zagorsky V.V., Petrukhina M.A. // J. Mater. Chem. 1995. **5**. P. 31.
39. Sergeev G.B., Petrukhina M.A. // Prog. Solid St. Chem. 1996. **24**. P. 183.
40. Bushueva G.V., Zagorsky V.V., Zinenkova G.M., Petrukhina M.A., Revokatov O.P., Sergeev G.B. // Bull. Rus. Acad. Science, Ser. Phys. 1997. **61**. P. 1871.
41. Sergeev G.B., Zagorsky V.V., Petrukhina M.A., Zav'yalov S.A., Grigor'ev E.I., Trakhtenberg L.I. // Analit. Commun. 1997. **34**. P. 113.
42. Sergeev G.B., Gromchenko I.A., Petrukhina M.A., Prusov A.N., Sergeev B.M., Zagorsky V.V. // Macromol. Symp. 1996. **106**. P. 311.
43. Sergeev B.M., Sergeev G.B., Lee Y.J., Prusov A.N., Polyakov V.A. // Mendeleev Com. 1997. P. 151.
44. Fourth International Conf. on Nanostructured Materials, Book of Abstracts, Stockholm, June 14–19, 1998.
45. 9th International Symposium on small particles and inorganic clusters, Book of Abstracts, 1-5 September, 1998, Lausanne, Switzerland.

Поступила в редакцию 23.04.99