

УДК 541.183.5

ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ НАНОСИСТЕМ**И.В. Мелихов, В.Е. Божевольнов***(кафедра радиохимии; e-mail: bozh@radio.chem.msu.ru)*

На поверхности растущих наночастиц действует механизм синхронизации молекулярных флуктуаций, увеличивающий их масштаб вплоть до макроскопического. Вследствие этого кинетическое уравнение для функции распределения наночастиц по состояниям приближается к уравнению Фоккера-Планка, что экспериментально установлено на примере наночастиц разной природы. В ряде суспензий и аэрозолей, где образуются упорядоченные агрегаты наночастиц, агрегирование происходит многостадийно, причем на каждой стадии изменение функции распределения агрегатов по размеру также описывается уравнением Фоккера-Планка. Многостадийное агрегирование завершается тем, что в системе появляются частицы с многоуровневой иерархической текстурой, стремящиеся принять полиэдрическую форму. Перечисленные особенности наносистем можно трактовать как проявление вариабельности и способности систем к самоорганизации.

Ключевые слова: наночастицы, флуктуации, скорость роста, агрегация, самоорганизация, уравнение Фоккера-Планка.

Почти все природные и техногенные наносистемы находятся вдали от равновесия и эволюционируют во времени, приближаясь к равновесному состоянию. Эволюционных маршрутов у наносистем множество, но при каждом из них в любой момент времени наночастицы находятся в разном состоянии вследствие влияния случайных факторов на зарождение и рост наночастиц. Способность наночастиц находиться в разных состояниях вследствие случайных переходов из одного состояния в другое можно назвать вариабельностью [1]. В результате вариабельности наночастицы системы имеют разные электрические, магнитные, оптические и механические свойства [2, 3]. Они отличаются также по реакционной способности и термической устойчивости [4]. Это предопределяет интерес к явлению вариабельности, информация о котором в той или иной мере содержится в большинстве работ, направленных на оптимизацию получения и использования наночастиц [5, 6]. Представить данную информацию в одной статье невозможно. Поэтому мы затронули только те вопросы, которые были рассмотрены на кафедре радиохимии химического факультета МГУ.

Причины вариабельности наносистем

Совместное взаимодействие атомов приводит к синхронизации молекулярных флуктуаций и увеличению их масштаба при росте наночастиц. Надмолекулярные флуктуации характерны не только для наночастиц, но и для более крупных тел, у которых флуктуации нетрудно выявить *in situ*.

На рис. 1 приведены данные о росте нитевидного микрокристалла гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в однородном пересыщенном растворе, имеющем постоянную температуру. Микрокристаллы лежали на дне измерительной кюветы, через которую с постоянной скоростью протекал раствор, причем градиенты концентрации и температуры в растворе практически отсутствовали [7]. Торцевые грани (001) микрокристаллов, имевшие протяженность 0,5–1,5 мкм, нарастали по механизму послойного роста, что было видно по их рельефу. Частота появления слоев роста и их толщина определялись случайными факторами и колебались в широких пределах. В результате скорость G_i роста граней, определенная путем измерения приращений

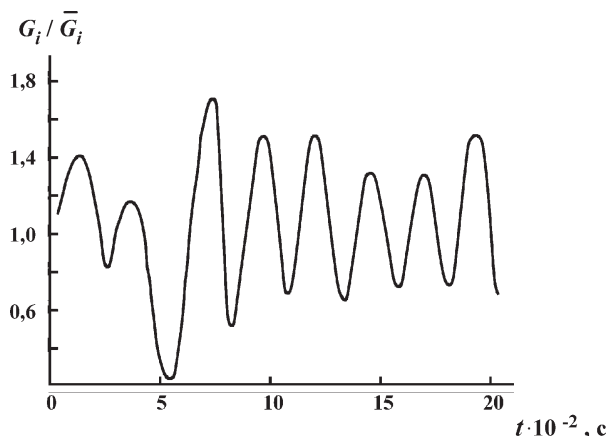


Рис. 1. Скорость роста грани (001) микрокристалла дигидрата сульфата кальция в потоке водного раствора при 291 К (пересыщение раствора $S_0 = 7,6$, скорость потока $-5 \cdot 10^{-5}$ м/с, протяженность грани $l = 1$ мкм).

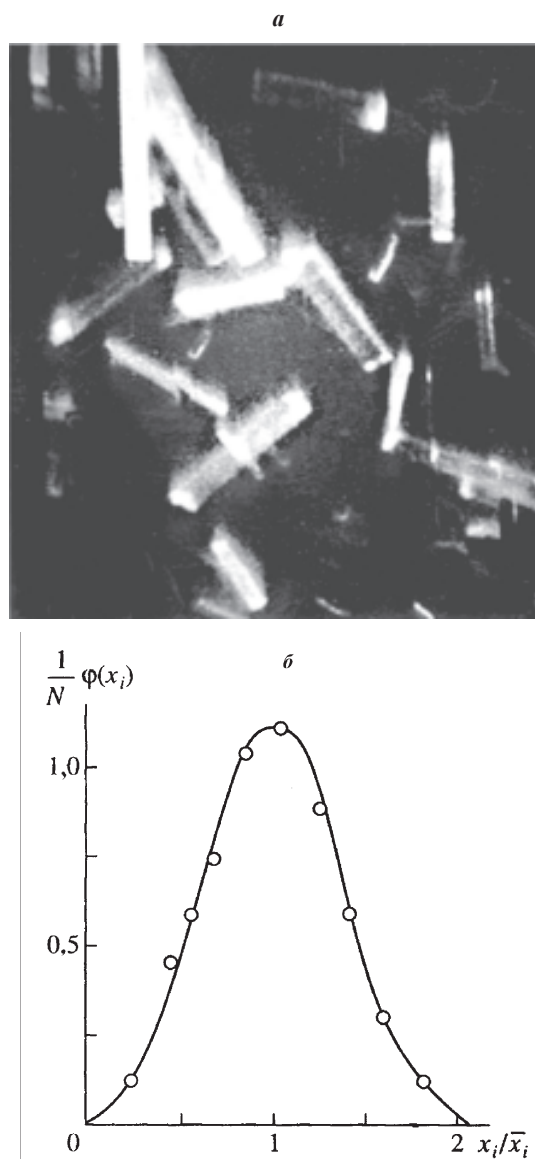


Рис. 2. Микрокристаллы полугидрата сульфата кальция после наращивания в фосфорнокислом водном растворе, содержащем сульфат Eu (III). Микроскоп JEM-100B

длины каждого микрокристалла за малое время, претерпевала флуктуации. Амплитуда флуктуаций не зависела от протяженности граней во всем изученном интервале их размеров вплоть до 500 нм. Поэтому можно полагать, что аналогичные флуктуации характерны и для более мелких кристаллов.

Флуктуации скорости роста приводят к существенным различиям в свойствах частиц, укрупняющихся в одинаковых условиях.

На рис. 2, а изображены микрокристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, которые некоторое время наращивали в перемешиваемом фосфорнокислом водном растворе, содержащем $0,02$ моль/дм³ $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$. При исходном пересыщении раствора

$$S_0 = C_0/C_\infty = 7,6,$$

где C_0 и C_∞ – концентрация сульфата кальция в исходном и насыщенном растворах. Изображение получено в растровом электронном микроскопе, работающем в режиме катодolumинесценции, обеспечивающем пропорциональность интенсивности свечения микрокристаллов количеству захваченного ими Eu. На 2, б приведена функция распределения микроучастков объемом 10^6 нм³ в кристалле по количеству содержащегося в них Eu. Видно, что многие участки захватывают значительно больше Eu, чем соседние в тех же условиях. Аналогичные наблюдения были описаны неоднократно [8, 9], но оставалось неясным, существует ли связь между обнаруженными различиями и отличием условий роста частиц. Микрокристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ росли в гарантированно одинаковых условиях, однако имели макроскопические различия.

Характеристики variability

Вследствие variability состояние каждой частицы определяется множеством параметров состояния $\{X_i\}$, а полной характеристикой системы является многомерная функция распределения частиц по состояниям

$$\psi(X_1, \dots, X_n, t) = \frac{\partial^p N_x}{\partial X_1 \dots \partial X_p}, \quad (1)$$

где N_x – число частиц, у которых в момент t значения параметров состояния не превышают $\{X_i\}$, p – число параметров, однозначно характеризующих частицы. Функция распределения определяет парциальный коэффициент вариации K_i данного параметра состояния

$$K_i = \frac{1}{N} \int_0^\infty (X_i / \bar{X}_i - 1)^2 \psi dX_1 \dots dX_n, \quad (2)$$

где N – общее число частиц в системе, X_i – среднее значение параметра состояния. Полную variability частиц характеризует сумма

$$K = \sum_{i=1}^p K_i. \quad (3)$$

При сокращенном описании системы информативными являются одномерные функции

$$\phi(X_n, t) = \int_0^\infty \psi dX_1 \dots dX_{n-1}, \quad (4)$$

где X_n – параметр состояния, на который обращается внимание, а интегрирование ведется по всем параметрам, кроме X_n . Пример одномерной функции приведен на рис. 2, б.

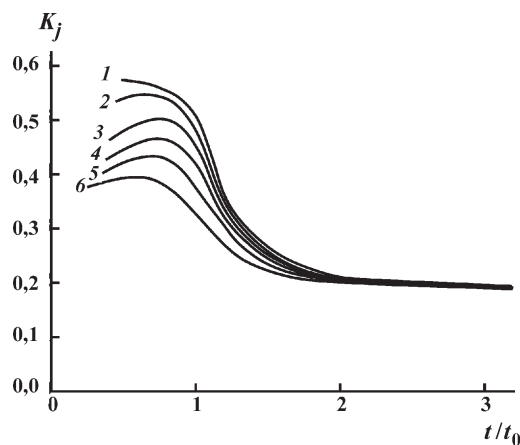


Рис. 3. Показатель варибельности размера наночастиц, рассчитанный по модели (5)–(8) для закрытой однородной системы

Уравнение варибельности

Экспериментальные данные показали, что если вещество, образующее частицы, введено в систему однократно при $t \rightarrow 0$, так что его концентрация в среде C «мгновенно» увеличивается до C_0 , а далее образование частиц происходит без притока вещества в систему (система закрыта), то функция $\varphi(X_n, t)$ вначале близка к экспоненте, а затем становится колоколообразной и уширяется с течением времени.

На рис. 3 приведены результаты расчета показателя варибельности размера $X_n = l_i$ нанокристаллов, которые зарождаются в среде с интенсивностью J и растут со средней скоростью G_i при флуктуациях размера со средней амплитудой $\bar{a}_i = \text{const}$. При расчетах принято, что на первой стадии эволюции функция $\varphi(l_i, t)$ изменяется в соответствии с уравнением Фоккера–Планка в форме

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l_i} \left[G_i \varphi - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial l_i} (\bar{a}_i G_i \varphi) \right] \quad (5)$$

при

$$G_i = G_0 \left[\left(\frac{C}{C_\infty} \right)^n - \left(\frac{C_l}{C_\infty} \right)^n \right], \quad (6)$$

$$\left[G_i \varphi - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial l_i} (\bar{a}_i G_i \varphi) \right]_{l_i \rightarrow 0} = J, \quad (7)$$

$$J = J_0 \left[\left(\frac{C}{C_\infty} \right)^m - 1 \right]. \quad (8)$$

Здесь J_0 и G_0 – характеристические скорости зарождения и роста; C_l, C_∞ – концентрация в среде, нахо-

дящейся в динамическом равновесии с нанокристаллом размером l_i и с макрокристаллом соответственно; m и n – показатели чувствительности зарождения и роста к пересыщению. При этом

$$C_l = C_\infty \exp \left[l_k / (l_1 + l_0) \right],$$

где l_0 и l_k – величины, характеризующие интервал размеров, в котором имеется существенная зависимость C_l от l .

В расчетах принято также, что форма нанокристаллов близка к кубу, G_0 и \bar{a}_i не зависят от l_i , а переход нанокристаллов в агрегаты не лишает их возможности роста; $S_0 \equiv C_0 / C_\infty = 10^5$, $m = 5$, $n = 1$, $l_k = 5$ нм, $l_0 = 1$ нм, $\bar{a}_i / A \equiv \text{Pe} \leq 1$, где $A = [G_0 G_\infty / J_0 \rho]^{1/4}$; $S_0^{-3/4}$ – характерный размер нанокристаллов в конце стадии зарождения и роста, ρ – количество вещества в единице объема нанокристалла. В качестве характерного времени процесса использована величина $t_0 = A / (G_0 S_0)$.

Решение уравнения (5) при условиях (7)–(8) или других краевых условиях, соответствующих эксперименту, согласуется с опытными данными о системах, приведенными в табл. 1, 2 [10, 11].

Величины \bar{a}_i и G_0 могут служить источником информации о механизме процессов, приводящих к варибельности частиц. Из опытных данных следует, что на ранней стадии эволюции исследованных систем скорость G_0 и амплитуда \bar{a}_i практически не зависят от l_i . Этот факт можно считать указанием на то, что наночастицы растут послойно. Такой механизм роста многократно наблюдали у крупных кристаллов [12]. Однако эти наблюдения не означали, что послойный рост является основной формой укрупнения частиц нанометрового размера, а данные о величине $\{a_i\}$ позволяют это утверждать. Величину \bar{a}_i можно представить как характеристику образования двумерных кластеров на гранях нанокристалла:

$$\bar{a}_i = \bar{n}_f v_0 / q_i, \quad (9)$$

где \bar{n}_f – число молекул в кластере в момент завершения его распространения по поверхности; v_0 – объем, занимаемый молекулой внутри наночастицы; q_i – площадь поверхности, ответственной за изменение l_i . Некоторые значения \bar{n}_f , рассчитанные по данным о значении \bar{a}_i , приведены в табл. 2, где показано, что у всех систем $n_f \gg 1$, т.е. флуктуации имеют надмолекулярный масштаб.

По-видимому, образование двумерных кластеров является тем механизмом, который может приво-

Таблица 1

Характеристики наночастиц, образовавшихся при конденсации паров

Вещество	Газ-носитель	Форма частиц	\bar{l} , нм	a , нм
ZrCl ₄	He	С	79±3	2,4
CsJ	Ar	ПП	4,4±0,2	0,34
NH ₄ Br	Ar	ПП	41±1	9,2
NH ₄ Cl	Ar	ПП	9,5±0,3	1,1

С – сфериды, ПП – прямоугольные параллелепипеды.

Таблица 2

Характеристики наночастиц некоторых веществ, осажденных из водных растворов

Вещество	Форма частиц	\bar{l}_i , нм	\bar{a}_{i1} , нм	n_f
BaSO ₄	Н	$\bar{l}_1 = 1,53 \pm 0,02$	0,5	10
		$\bar{l}_2 = 8,0 \pm 0,1$	1,0	$1,5 \cdot 10^2$
BaCO ₃	С	$4,16 \pm 0,04$	1,0	$7 \cdot 10^2$
CaF ₂	С	$4,0 \pm 0,3$	0,08	$2 \cdot 10^2$
Fe(OH) ₃	С	$1,75 \pm 0,09$	0,035	10
Ca ₃ (PO ₄) ₂	С	$29,2 \pm 0,3$	2,2	$3 \cdot 10^4$
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	ГП	110 ± 5	$1,3 \pm 0,1$	$2 \cdot 10^5$
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Пл	–	–	–

Н – нитевидные кристаллы, С – сфериды, ГП – гексагональные призмы, Пл – пластины.

дуть к надмолекулярным флуктуациям скорости роста наночастиц. Если принять, что не только размер, но и остальные независимо меняющиеся параметры состояния наночастиц флуктуируют квазинеzависимо (принцип аддитивности флуктуаций), то уравнение можно обобщить на все $\{X_i\}$ в виде

$$-\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_{i=1}^p \frac{\partial}{\partial X_i} \left[G_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^p \frac{\partial}{\partial X_j} (D_{ij} \Psi) \right], \quad (10)$$

где D_{ij} – коэффициент флуктуации параметра X_i при данном параметре X_j . В уравнении (10) каждый из параметров X_i является функцией параметров $\{y_i\}$ состояния среды, что отражают функции

$$G_i = G(\{X_i\}, \{y_i\}), \quad (11)$$

$$D_{ij} = D(\{X_j\}, \{y_i\}), \quad (12)$$

которые подлежат определению. Функции (11) характеризуют направленное изменение состояния систе-

мы, т.е. ее упорядочивание в пространстве X_i , а функции (12) описывают хаотизацию состояния системы.

Направленно-хаотическое движение наночастиц в пространстве свойств

Применительно к координатам частицы в евклидовом пространстве величина G_i равна скорости направленного перемещения, а величина D_{ij} характеризует хаотическое движение. Если частица не растет и не участвует в химических реакциях с окружающей средой, то коэффициент D_{ij} отражает броуновское движение и смещение частиц турбулентными пульсациями скорости среды. Если частица растет, то она приходит в дополнительное хемореактивное движение роста [13]. Это движение вызвано тем, что при росте частица поглощает молекулы среды, а следовательно, не получает импульса отдачи, который получила бы, если бы молекулы среды не поглощались ею, а после столкновения с частицей уходили бы об-

ратно в среду. Поглощение молекул происходит не равномерно по поверхности, а сосредоточено на участках, где развиваются двумерные кластеры. В результате частица перемещается в том направлении, где имеется больше кластеров. А так как частица подвержена вращательной диффузии, то направление движения частицы все время изменяется, т.е. оно становится хаотичным. То же происходит, если частица поглощает вещество среды в результате топохимического процесса, локализованного в реакционных зонах на поверхности частицы. Хемореактивное движение обнаружено во многих системах, содержащих твердые частицы размером 10–30 мкм. Однако теоретический анализ показал, что коэффициенты D_{ij} для хемореактивного движения могут быть существенными и в нанометровом диапазоне размеров.

Применительно к форме и структуре частиц динамические функции (11) и (12) характеризуют ликвидацию ростовых структурных дефектов и переход неравновесного габитуса частиц к равновесному. Эти функции в общей форме не известны, но измерение скоростей изотопного обмена нанокристаллов BaSO_4 , SrSO_4 , EuPO_4 , BaCO_3 со средой приводит к выводу, что первоначально в кристаллической решетке каждого нанокристалла содержится множество вакансий, которые с течением времени диффундируют из объема к поверхности нанокристалла, где заполняются молекулами, поступающими из среды [14]. В данном случае скорость упорядочивания G_i определяется диффузионным потоком вакансий, а коэффициент D_{ij} – различием содержания вакансий в частицах, которые росли с разной скоростью. Количественных данных об изменении формы нанокристаллов накоплено мало. Правда, выявлено, что у пластинчатых нанокристаллов гидроксиапатита боковые поверхности пластин, изначально молекулярно-шероховатые, со временем становятся ступенчатыми, хотя основания пластин, составленные молекулярно-гладкими гранями (001), не изменяются [15].

Эволюция агрегатов наночастиц

Эксперименты показали, что в системах, представленных в табл. 1, 2, агрегирование происходит постадийно. В водной суспензии сульфата бария нанокристаллы, изначально имеющие преимущественно нитевидную форму, собираются в циклические агрегаты, которые слипаются в “пакеты”, постепенно принимая форму гексагональных призм. Впоследствии призматические агрегаты объединяются в циклические агрегаты следующего поколения и т. д. [10].

В других системах упорядоченные агрегаты имеют иную форму, но во всех системах в процессе агрегирования из первичных агрегатов постадийно формируются агрегаты нескольких поколений, причем агрегаты каждого поколения укрупняются за счет присоединения агрегатов предыдущего поколения аналогично тому, как нанокристаллы укрупняются за счет присоединения молекул. В результате этого на каждой стадии изменение размера агрегатов происходит в соответствии с уравнением (5), т.е. стадия зарождения и роста наночастиц и все стадии агрегирования кинетически самоподобны.

Образование упорядоченных агрегатов в литературе описывали неоднократно [16–18], но, как правило, не приводили результатов длительных наблюдений, позволяющих выявить стадийность агрегирования. На рис. 4 показан агрегат нанокристаллов полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ третьего поколения. Внешне он столь похож на монокристалл, что его можно назвать псевдомонокристаллом [19]. При «мягком» травлении данного псевдомонокристалла было выявлено, что он состоит из микроблоков, каждый из которых сложен из наноблоков. При этом размер наноблоков близок к размеру нанокристаллов, а размер микроблоков – к размеру первичных агрегатов, обнаруженных при независимом изучении кинетики агрегирования. Как видно, агрегация может приводить не только к достаточно плотноупакованным, но и ограниченным агрегатам (явление монокристалломимикрии). На ранней

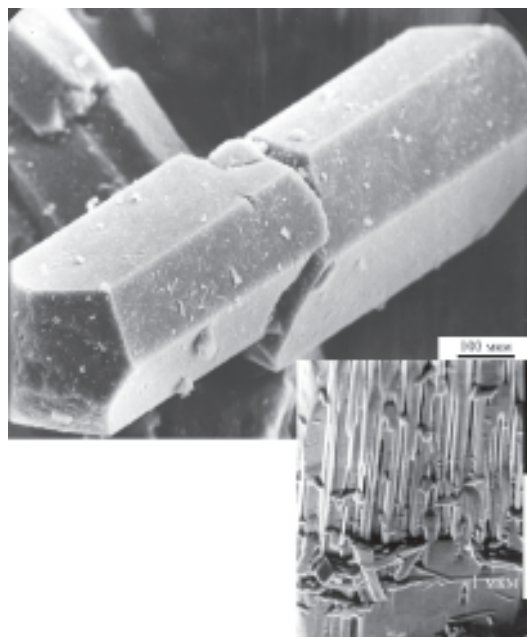


Рис. 4. Псевдомонокристалл полугидрата сульфата кальция. На вставке фигуры кратковременного травления водой

стадии эволюции наносистемы поведение наночастиц в значительной мере определяется флуктуациями скорости изменения их состояния, имеющими надмолекулярный масштаб. В результате флуктуаций скоростей зарождения и роста наночастиц в системе сосуществуют частицы разного габитуса, состава и структуры, а дисперсия распределения частиц по состояниям со временем возрастает. Флуктуации скорости изменения размера частиц соответствуют случайной дельта-коррелированной функции времени, вследствие чего кине-

тическое уравнение для функции распределения частиц по состояниям приближается к уравнению Фоккера–Планка. При высоких скоростях роста синхронизация молекулярных флуктуаций приводит к образованию пространственных диссипативных структур в виде двумерных кластеров на поверхности частиц. На стадии агрегирования система упорядочивается путем многостадийной реорганизации агрегатов, в результате чего агрегаты приобретают иерархическую текстуру и могут превратиться в псевдомонокристаллы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Melikhov I.V., Podkopov V.M., Ilyin B.A., Kozlovskaya E.D. // Chem. Eng. Sci. 1996. **51**. P. 671.
2. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology. V.1. Synthesis and Processing / H.S. Nalwa (Ed). N.Y., 1994.
3. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications / A.S. Edelstein, R.C. Cammarata (Eds). Bristol; Philadelphia, 1996.
4. Мелихов И.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1994. **10**. С. 710.
5. Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report / M.C. Roco, R.S. Williams, P. Alivisatos (Eds). Dordrecht; Boston; London, 2000.
6. Nanostructure Science and Technology: Research and Development Status and Trends in Nanoparticles Nanostructured Material and Nanodevices / G.M. Holdrige (Ed). Dordrecht; Boston; London, 1999.
7. Комаров В.Ф., Северин А.В., Мелихов И.В. // Кристаллография. 2000. **45**. С. 132.
8. Gardea-Torresdey J.L., Tiemann K.J., Gamez G., Tehuacanero S., Jose-Yacamán M. // J. Nanoparticles Research. 1999. **1**. N 3. P. 397.
9. Rom I., Hofer F., Bucher E., Sitte W., Gatterer K., Fritzer H.P. // Chem. Mater. 2002. **14**. P. 135.
10. Мелихов И.В. // Неорганические материалы. 2000. **36**. С. 278.
11. Мелихов И.В., Михеев Н.Б., Кулюхин С.А., Козловская Э.Д. // Колл. жур. 2001. **63**. С. 738.
12. Obretenov W., Vostanov V. // J. Crystal Growth. 1992. **12**. P. 495.
13. Мелихов И.В., Ведерников А.А., Симонов Е.Ф., Божевольнов В.Е. // ЖФХ. 1997. **72**. С. 2307.
14. Мелихов И.В., Вукович Ж. // Радиохимия. 1973. **15**. С. 476
15. Суворова Е.Д., Полак Л.Ф., Мелихов И.В., Комаров В.Ф. // Кристаллография. 2000. **45**. С. 15.
16. Ohara P.C., Leff D.V., Heath J.R., Gellart W.M. // Phys. Rev. Lett. 1995. **75**. P. 3466.
17. Motte L., Billoudet F., Lacaze E., Douin J., Pileni M.P. // J. Phys. Chem. 1997. **101**. P. 138.
18. Egen M., Zentei R. // Chem. Mater. 2002. **14**. P. 2176.
19. Мелихов И.В., Михеева И.В., Рудин В.Н. // Теор. основы хим. технол. 1985. **19**. С. 742

Поступила в редакцию 19.03.09

VARIABILITY OF NANOSYSTEMS

I.V. Melikhov, V.Ye. Bozhevov'nov

(Division of Radiochemistry)

On a surface of growing nanoparticles a mechanism of synchronization of molecular fluctuations operates increasing their scale up to macroscopic one. Thereof the kinetic equation for states distribution function of nanoparticles approaches the Fokker–Planck equation that is experimentally established on an example of nanoparticles of different nature. In a series of suspensions and aerosols, where the ordered aggregates of nanoparticles are formed, aggregation is multi-stage process, and at each stage the change of a size distribution function of aggregates is also described by the Fokker–Planck equation. Multi-stage aggregation is completed by appearance of the particles in system with multilevel hierarchical texture having tendency to accept polyhedral shape. Aforementioned features of nanosystems can be treated as development of variability and ability of systems to self-organization.

Key words: nanoparticles, fluctuations, growth rate, aggregation, self-assembly, Fokker–Planck equation.

Мелихов Игорь Витальевич – профессор кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, чл.-корр. РАН (melikhov@radio.chem.msu.ru); Божевольнов Виктор Евгеньевич – вед. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (bozh@radio.chem.msu.ru).