

ПРОГРАММА
курса лекций «Радиационно-химические методы получения, модифицирования и
диагностики наноструктур и наноматериалов»

Использование ионизирующих излучений (электромагнитных и корпускулярных) представляет разнообразные (в ряде случаев – уникальные) возможности для формирования наноструктур, получения и модифицирования наноматериалов, а также для исследования их структуры и динамики.

Курс лекций рассчитан на студентов, имеющих базовое физическое или химическое образование. В основу положены элементы спецкурсов, читавшихся для студентов МФТИ (5 курс), физического и химического факультетов МГУ (4 курс), а также новые материалы (в том числе – результаты исследований, проведенных в ведущих лабораториях мира в последние годы). Объем курса составляет 36 часов (15 лекций плюс 2 семинарских занятия и 1 контрольная работа).

В первой части курса (лекции 1 – 4) кратко излагаются принципы радиационной химии, причем основной упор делается на фундаментальные особенности радиационно-химических процессов, которые могут быть использованы для получения и исследования наноструктур и функциональных наноматериалов. Во второй части курса (лекции 5 – 9) даются общие представления о природе активных частиц в радиационно-химических процессах и механизмах радиационно-химических превращений в различных системах. В заключительной части курса (лекции 10 – 15) последовательно рассмотрены конкретные приложения методов радиационной химии для нанотехнологии и исследования наноструктур. Представлены основы оригинальных радиационно-химических способов получения функциональных наноматериалов различных типов (металлические наночастицы на носителях, металл-полимерные нанокомпозиты, нанопористые мембраны, сорбенты на основе полимерных наногелей), рассмотрена роль радиационно-химических процессов в нанолитографии, а также особенности радиационной чувствительности наноструктурированных систем. В заключение проанализированы перспективы новых радиационно-химических способов получения функциональных наноматериалов и основные нерешенные научные проблемы в этой области.

Лекция 1.

Тема: Общие представления о химии высоких энергий и радиационной химии. Основные понятия и определения.

Основное содержание:

Термическая химия и химия высоких энергий. Принципы использования излучений для инициирования химических процессов и модифицирования материалов. Энергетическая шкала электромагнитных излучений. Ионизирующие излучения (ИИ), их классификация и основные характеристики. Основные понятия и определения: поток ионизирующих частиц и его плотность, поток энергии ИИ и его плотность, флюенс (перенос) ионизирующих частиц и флюенс (перенос) энергии ИИ. Поглощенная энергия, доза и мощность дозы излучения. Энергетическая эффективность химического использования излучений. Квантовый выход и радиационно-химический выход. Селективность и «дальнодействие» в радиационной химии. Пространственная шкала радиационно-химических процессов; связь с формированием наноструктур. Основные направления использования радиационно-химических процессов для получения наноструктур и функциональных наноматериалов. Общие представления об аппаратурном оформлении радиационно-химических технологий; оценка их эффективности и конкурентоспособности (физико-химические аспекты).

Лекция 2.

Тема: Физические основы радиационной химии.

Основное содержание:

Взаимодействие заряженных частиц с веществом. Ионизационные и радиационные потери энергии, потери на упругие соударения с ядрами. Взаимодействие с электронной подсистемой: ионизация и возбуждение. Вывод Н. Бора. Учет релятивистских эффектов. Формула Бете. Особенности расчетов ионизационных потерь энергии для электронов и тяжелых заряженных частиц. Энергетический спектр вторичных электронов. Пространственная неоднородность событий ионизации как следствие зависимости ионизационных потерь от энергии частицы. Пробег заряженных частиц. Линейная и массовая тормозная способность среды. Ослабление электромагнитного излучения при прохождении через слой вещества. Поглощение и рассеяние. Основные механизмы взаимодействия электромагнитных излучений высокой энергии с веществом: фотоэффект, эффект Комптона, образование электрон-позитронных пар. Энергетическая зависимость коэффициентов поглощения для различных механизмов и суммарного коэффициента поглощения; влияние состава среды (поглотителя). Массовый коэффициент передачи энергии фотонов.

Лекция 3.

Тема: Формирование наведенных наноструктур при облучении изотропной среды («трековые эффекты»).

Основное содержание:

Роль вторичных электронов при действии различных видов ИИ на вещество. Обобщенная характеристика эффективности ИИ – линейная передача энергии (ЛПЭ): определение и физический смысл. Неоднородность пространственного распределения первичных эффектов как фундаментальная особенность действия ИИ на конденсированные среды. Пространственное распределение событий ионизации при действии высокоэнергетических электронов и фотонов на вещество. Классификация основных типов «трековых структур»: шпоры, бобы, короткие и разветвленные треки; общие представления об их форме, размерах и энергетических характеристиках. Экспериментальные и теоретические оценки числа пар ионов в изолированной шпоре и

распределения шпор по размерам. Формирование сплошных цилиндрических треков при действии излучений с высокой величиной ЛПЭ на вещество. Общие представления о структуре цилиндрических треков. Понятие о локальной температуре, эволюция температуры в треке. «Визуализация» трековых образований.

Лекция 4.

Тема: Пространственно-временная эволюция трековых структур в конденсированных средах.

Основное содержание:

Временная шкала радиационно-химических процессов. Характерные времена радиационно-химических процессов в жидкой воде. Физическая (электронная), «физико-химическая» (негомогенная) и «химическая» (гомогенная) стадии радиолиза. Особенности кинетики реакций активных частиц в шпорах и треках. Общая формулировка диффузионно-кинетической модели радиолиза. Приближенные решения. Расчеты методом Монте-Карло. Особенности эволюции трековых структур в вязких жидкостях, молекулярных стеклах и полимерах. Влияние медленных молекулярных движений, роль релаксационного спектра полимера. Пострадиационные процессы. Недиффузионные процессы и их влияние на динамику радиационно-индуцированных наноструктур. «Сверхбыстрый» перенос электрона и дырки. Перенос энергии возбуждения в молекулярных системах.

Лекция 5.

Тема: Основные типы активных частиц, образующихся при облучении, их свойства и методы исследований (часть 1).

Основное содержание:

Формальное уравнение радиационно-химического процесса в молекулярной системе. Относительная роль процессов ионизации и электронного возбуждения в газовой фазе и конденсированных средах. Первичные положительные ионы (катион-радикалы): основные характеристики, структура и реакционная способность. Ион-электронная рекомбинация и ион-молекулярные реакции в конденсированных средах. Селективность реакций катион-радикалов и их влияние на избирательность радиационно-химических процессов.

Лекция 6.

Тема: Основные типы активных частиц, образующихся при облучении, их свойства и методы исследований (часть 2).

Судьба неионизирующих вторичных электронов и их возможная роль в формировании наноструктур. Термализация электронов. Захват низкоэнергетических электронов в молекулярных средах. Образование гидратированных и сольватированных электронов. Общие представления о динамике сольватации электронов. Гидратированный электрон как уникальный химический реагент. Образование молекулярных анион-радикалов, диссоциативный захват электрона. Особенности электронно-возбужденных состояний в радиационной химии (энергетический спектр, мультиплетность). Образование нейтральных свободных радикалов.

Лекция 7.

Тема: Основные типы активных частиц, образующихся при облучении, их свойства и методы исследований (часть 3).

Общая характеристика и классификация методов исследований активных частиц. Импульсный радиолиз. Понятие о низкотемпературной стабилизации и матричной изоляции. Сопоставление возможностей использования различных физических методов

для исследований структуры, выходов и кинетики реакций активных частиц, образующихся при облучении молекулярных систем. Основы экспериментального исследования пространственного распределения активных частиц в облученных веществах.

Лекция 8.

Тема: Общие представления о механизме радиационно-химических превращений в молекулярных системах различных типов.

Основное содержание:

Радиолиз воды. Значение исследований радиолиза воды для радиационной химии, радиобиологии и развития радиационно-химических способов формирования наноструктур. Первичные продукты радиолиза воды: состав, свойства и радиационно-химические выходы. Влияние ЛПЭ излучения и рН среды на радиолиз воды. Радиолиз воды, насыщенной воздухом (кислородом). Реакционная способность гидратированного электрона, гидроксильного радикала и атома водорода, некоторые примеры их реакций с неорганическими ионами и органическими молекулами. Радиолиз разбавленных и концентрированных водных растворов. Прямое и косвенное действие излучения в гомогенных бинарных системах; неаддитивные эффекты. Действие ИИ на углеводороды. Роль ионных реакций и процессов с участием возбужденных состояний. Влияние молекулярной структуры. Общие представления о радиолизе органических соединений различных классов. Роль функциональных групп.

Лекция 9.

Тема: Особенности радиационно-химических превращений в макромолекулах и полимерных материалах.

Особенности действия ИИ на макромолекулы. «Макромолекулярный эффект» в радиационной химии и эффективность радиационного модифицирования полимеров. Сшивание и деструкция макромолекул, их влияние на свойства облученных полимеров. Селективность радиационно-химических превращения в макромолекулах. Возможности «прицельного» радиационного модифицирования полимеров.

Лекция 10.

Тема: Получение наночастиц металлов и металл-полимерных нанокомпозитов радиационно-химическим способом.

Основное содержание:

Общие представления о кинетике и механизме радиационно-химического восстановления ионов металлов в водных растворах. Использование акцепторов гидроксильных радикалов для подавления окислительных процессов. Образование, оптические характеристики и устойчивость металлических кластеров при радиационно-химическом восстановлении ионов металлов. Формирование металлических наночастиц. Использование полиэлектролитов для стабилизации наночастиц. Получение биметаллических наночастиц радиационно-химическим восстановлением ионов металлов. Радиационно-химическое восстановление ионов металлов в организованных системах. Восстановление ионов металлов в полимерных гидрогелях. Возможность одностадийного получения металл-полимерных нанокомпозитов путем радиационно-химического восстановления ионов металлов в тройных интерполиэлектролитных комплексах. Общие преимущества радиационно-химических («безреагентных») методов получения металлических наночастиц над химическими (эффективность, селективность, чистота). Распределение частиц по размеру. Регулирование размеров и формы наночастиц при радиационно-

химическом синтезе. Перспективы получения и применения новых функциональных наноматериалов на основе металл-полимерных композитов.

Лекция 11.

Тема: *Использование радиационно-химического сшивания макромолекул для формирования наноструктур и получения наноматериалов.*

Основное содержание:

Преимущественно сшивающиеся и преимущественно деструктурирующие при облучении полимеры. Образование трехмерной сетчатой структуры при облучении сшивающихся полимеров. Плотность и топология сетки. Гелеобразование как характеристика сшивания. Доза гелеобразования, радиационно-химические выходы сшивания и деструкции. Сшивание полимеров при облучении в водных растворах. Образование гидрогелей. «Умные» (*smart*) материалы на основе полимерных гидрогелей. Внутри- и межмолекулярное сшивание макромолекул в растворе. Влияние концентрации полимера и мощности дозы на топологию сшивания. Образование микро- и наногелей при импульсном облучении разбавленных растворов полимеров. Некоторые области применения радиационно-сшитых гидрогелей (сорбенты, системы автоматической доставки лекарств). Поверхностное сшивание полимеров при действии излучений с высокой величиной ЛПЭ. Возможность повышения микротвердости и карбонизации поверхности.

Лекция 12.

Тема: *Физико-химические аспекты нанолитографии с использованием рентгеновского излучения и электронных пучков.*

Основное содержание:

Общие принципы литографии с использованием полимерных резистов. Позитивные и негативные резисты. Физический предел разрешения для фотолитографии. Нанолитография с использованием «экстремального» вакуумного УФ-излучения, рентгеновского излучения и электронных пучков. Стадии нанолитографического процесса и проблемы разрешения в нанолитографии. Радиационная химия как основа дизайна полимерных резистов для нанолитографии. «Химическое усиление» в литографических процессах. Некоторые практические аспекты и направления поиска. О возможности разработки комбинированных резистов для электронно-лучевой литографии и фотолитографии.

Лекция 13.

Тема: *Функциональные наноматериалы на основе полимерных пленок, облученных ускоренными тяжелыми ионами.*

Основное содержание:

Формирование «латентных» треков нанометрового размера при облучении полимерных пленок ускоренными тяжелыми ионами. Некоторые дополнительные сведения о структуре треков. Связь между параметрами трека и величиной ЛПЭ для ионизирующих частиц, возможности регулирования диаметра трека. Травление треков с образованием сквозных нанометровых каналов. Сенсibilизированное травление. Функциональные материалы на основе нанопористых пленок и области их применения. Наночистоты для аналитических и медицинских приложений. Использование трековых каналов в качестве «нанореакторов» для проведения химических процессов. Трековые мембраны. Шаблоны для нанопроводов. Перспективы применения «трековых материалов».

Лекция 14.

Тема: Особенности радиационно-химических процессов в наноструктурированных системах.

Основное содержание:

Общая характеристика радиационной химии организованных систем. Природа размерных эффектов. Роль межфазной границы. Миграция заряда и возбуждения, перенос активных частиц. Примеры неаддитивных эффектов в радиационной химии гетерогенных систем. Радиационная защита при микросегрегации и ее использование. Мицеллярные системы. Радиационная чувствительность и радиационная стойкость бутадиен-стирольных блок-сополимеров с размерами доменов до 100 нм. Радиационное модифицирование наноструктурированных систем: селективность и эффективность. Некоторые вопросы радиационной стойкости функциональных наноматериалов и возможностей их направленного радиационного модифицирования.

Лекция 15.

Тема: Радиационно-химические методы исследования наноструктур. Перспективы радиационно-химических способов получения функциональных наноматериалов.

Основное содержание:

Радиационно-химический способ генерации ион-радикальных «меток» для моделирования процессов переноса заряда в молекулярной электронике. Экспериментальные исследования процессов туннельного переноса дырки и электрона на расстояния 1 – 10 нм в облученных молекулярных системах. Применение импульсного радиолиза для исследования динамики быстропротекающих процессов в наносистемах. Использование радиационно-индуцированных спиновых меток для изучения «медленной» динамики мицеллярных систем и наноагрегатов. Перспективы использования радиационно-химических процессов для получения новых типов наноструктур и наноматериалов, нерешенные проблемы и актуальные направления исследований.

Список рекомендованной литературы

Основная литература к лекциям 1 – 9:

1. Э. Хенли, Э. Джонсон. Радиационная химия. М.: Атомиздат, 1974. 415 с.
2. А.К. Пикаев. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985. 374 с.
3. В.И. Фельдман. Радиационная химия. В кн.: Экспериментальные методы химии высоких энергий. М.: МГУ, 2009.

Дополнительная литература к лекциям 1 – 9:

3. А.К. Пикаев. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
4. А.К. Пикаев. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. 448 с.
5. М. Анбар, Э. Харт. Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973. 280 с.
6. Радиационная химия макромолекул./ Под ред. М. Доула. М.: Атомиздат, 1978. 325 с.

Дополнительная литература к лекциям 10 - 15:

10. J. Rosiak, P. Ulanski. Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.* 1999. V. 55. P. 139.
11. J. Belloni. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: Application to catalysis. *Catalysis Today.* 2006. V. 113. p. 134.
12. P. Apel. Swift ion effects in polymers: Industrial applications. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2003. V. 208. p.11.

13. T. Kozawa, A. Saeki, S. Tagawa. Modeling and simulation of chemically amplified electron beam, x-ray, and EUV resist processes. *J. Vac. Sci. Tech. B.* 2004, V. 22. p. 3489.
14. A.A. Zezin, V.I. Feldman. Formation and reactions of paramagnetic species in irradiated microheterogeneous copolymer systems with different electronic characteristics of components. *Radiat. Phys. Chem.* 2002. V. 63. p. 75.