

УДК 541.18.02

## КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НАНОХИМИИ – ОТ ФАРАДЕЯ ДО ПРИГОЖИНА

Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова

*(кафедра коллоидной химии; e-mail: ini@colloid.chem.msu.ru)*

**Сопоставлены свойства ультрадисперсных коллоидных систем и наносистем. Показано, что многие теоретические положения коллоидной химии приложимы к наносистемам. Рассмотрены примеры масштабных эффектов, играющих важную роль в коллоидной химии и физико-химической механике; обсуждены возможности экстраполяции соответствующих закономерностей на область наноразмеров. Приведены основные методы получения ультрадисперсных коллоидных частиц. С позиций термодинамики необратимых процессов обсуждена эволюция коллоидных систем с образованием организованных структур (мицеллы поверхностно-активных веществ, кольца Лизеганга и др.).**

Коллоидная химия – это наука о дисперсном состоянии веществ [1]. К числу ее главных объектов относятся системы с предельно высокой степенью дисперсности – ультрадисперсные системы (УДС). Размер  $d$  частиц (твердых, жидких, газообразных) в таких системах лежит в интервале 1–100 нм.

В последние годы интерес к этим объектам резко возрос благодаря многочисленным исследованиям, показавшим, что при переходе от микро- к нано-частицам происходит качественное изменение многих физико-химических свойств веществ: температуры плавления и затвердевания; растворимости; давления, необходимого для перестройки кристаллической структуры; характера кинетики химических процессов, протекающих на поверхности частиц [2]. Это связано с тем, что для частиц, размеры которых хотя бы по одному из направлений соизмеримы (или меньше) с радиусом корреляции какого-либо физического или химического свойства (длиной свободного пробега электронов, размером зародыша новой фазы, размером магнитного домена и т.д.), начинают проявляться размерные эффекты [2–6]. Наличие подобных специфических свойств служит основанием для рассмотрения ультрадисперсного состояния как пятого состояния вещества [7]. Вместе с тем коллоидная химия изучает свойства систем, содержащих не только трехмерные наночастицы, но и объекты, размер которых хотя бы в одном направлении относится к нанointervalу (т.е. двух- и одномерные объекты). В таких системах также наблюдаются отклонения от законов, описывающих микро- и макроскопические объекты.

В данном обзоре будут кратко рассмотрены методы получения трехмерных наночастиц (в основном, находящихся в твердом агрегатном состоянии) и ряд закономерностей для двух- и одномерных нанообъектов в коллоидной химии.

Специфические свойства наночастиц обусловлены тем, что доля атомов, находящихся на поверхности, сопоставима с общим числом атомов, составляющих частицу. Например, для частиц размером около 1 нм, по форме близких к сферическим, отношение числа поверхностных и внутренних атомов составляет  $\sim 1$ . При увеличении размера  $d$  (до десятков нанометров [6], а в некоторых

случаях и до нескольких микрон) влияние этого отношения на свойства вещества еще остается достаточно сильным, хотя доля поверхностных атомов уменьшается.

Высокая дисперсность, а следовательно, и связанная с ней высокоразвитая удельная поверхность  $\Omega = K/d\rho$ ,  $K$  – безразмерный коэффициент ( $K = 6$  для сфер и кубов),  $\rho$  – плотность дисперсной фазы обуславливает избыточную (по сравнению с аналогичными по составу макросистемами) энергию Гельмгольца  $\Delta F_s = \sigma_{12}\Omega$ ,  $\sigma_{12}$  – удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) межфазной границы «дисперсная фаза – дисперсионная среда». Величина этого избытка  $\Delta F_s$  определяет интенсивность и направление процессов, протекающих в дисперсных системах. Поэтому УДС (за исключением лиофильных систем [8] с достаточно низким поверхностным натяжением

$$\sigma_{12} \leq \beta kT/d^2, \quad (1)$$

где  $\beta$  – численный коэффициент,  $\beta \cong 15\text{--}30$ ,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура) весьма далеки от термодинамического равновесия. Соответственно в них могут протекать самопроизвольные процессы, ведущие к уменьшению поверхностной энергии  $F_s$ . В настоящее время такие системы всесторонне изучают не только в коллоидной химии, но и в физике, биологии, в науках о материалах. В связи с этим оказываются важными и требующими развития вопросы, связанные с получением различных УДС и их стабилизацией.

### Способы получения наночастиц

Поскольку УДС занимают промежуточное положение между истинными растворами и макросистемами, существуют два общих подхода к их получению – диспергационный и конденсационный. Диспергационные методы основаны на измельчении макроскопических частиц до наноразмеров. Конденсационные способы связаны с образованием частиц при фазовых переходах. Большая часть этих способов известна еще со времен становления коллоидной науки как самостоятельной научной дисциплины. Вместе с тем по мере развития экспериментальных методов совершенствуются не только традиционные способы,

но появляются и принципиально новые, позволяющие получить частицы с узким распределением по размерам и стабильные во времени. Рассмотрим лишь некоторые, достаточно широко используемые способы.

#### *Диспергационные методы*

Механическое диспергирование для получения наночастиц не получило достаточно широкого распространения вследствие очень большой энергоемкости. В лабораторной практике для получения металлических наночастиц в последнее время используется ультразвуковое измельчение. При измельчении конкурируют два противоположных процесса – диспергирование и агрегирование возникающих частиц [9, 10]. Соотношение скоростей этих процессов зависит от длительности помола, а также температуры, природы жидкой фазы, в которой проводится помол, присутствия стабилизаторов, в качестве которых чаще всего используют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Подбирая оптимальные условия, можно получить частицы требуемого размера. Однако распределение частиц по размерам чаще всего бывает достаточно широким.

Наиболее интересный случай образования наночастиц представляет самопроизвольное диспергирование твердых тел в жидкой фазе. Однако подобный процесс может наблюдаться только для твердых тел, имеющих слоистую структуру. Характерной особенностью таких структур являются сильные взаимодействия между атомами в слое и слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия между слоями. Например, было показано [11], что сульфиды молибдена и вольфрама, имеющие слоистую структуру, диспергируют в ацетонитриле с образованием бислоиных частиц нанометрового размера. Подобный процесс связан с тем, что жидкая фаза, проникая между слоями, увеличивает межслойное расстояние, взаимодействия между слоями ослабевают и под действием тепловых колебаний становится возможным отрыв наночастиц от поверхности макрофазы. Следует отметить, что такой процесс может наблюдаться только при достаточно сильном снижении межфазного значения свободной поверхностной энергии  $\sigma_{12}$  (см. уравнение 1).

#### *Конденсационные методы*

Конденсационные методы подразделяются на физические и химические. Формирование наночастиц в этих методах осуществляется через ряд переходных состояний при образовании промежуточных ансамблей, приводящих к возникновению зародыша новой фазы, спонтанному его росту и появлению физической поверхности раздела фаз. При этом важно обеспечить высокую скорость образования зародышей новой фазы и малую скорость их роста.

Физические методы, наиболее широко используемые для получения металлических ультрадисперсных частиц, по сути являются диспергационно-конденсационными, поскольку первой стадией является диспергирование металла до атомных размеров (испарение и создание определенного пересыщения), а затем конденсация. Достаточно полное описание этих методов содержится в монографиях и обзорах [2–4, 12].

*Метод молекулярных пучков* широко применяют для получения различного рода покрытий толщиной около

10 нм. Сущность метода состоит в том, что исходный материал помещают в камеру с диафрагмой и нагревают до высокой температуры в вакууме. Испарившиеся частицы, проходя через диафрагму, образуют молекулярный пучок. Интенсивность пучка, а следовательно и скорость конденсации частиц на подложке, можно менять, варьируя температуру источника и равновесное давление пара над испаряемым материалом [13].

*Аэрозольный метод* заключается в испарении металла в разреженной атмосфере инертного газа при пониженной температуре с последующей конденсацией паров. Размер частиц определяется условиями конденсации (способом испарения, давлением инертного газа-разбавителя) и может изменяться от нескольких до сотен нанометров. Этим методом были получены наночастицы Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Al, ряда других металлов и их соединений (оксидов, нитридов, сульфидов, хромсодержащих сплавов [14]).

*Криохимический синтез* – интенсивно развивающийся в последнее время метод получения наночастиц в процессе конденсации атомов металлов и металлических соединений при низких температурах в инертной матрице [15, 16].

*Химическая конденсация.* Химические методы получения наночастиц и ультрадисперсных систем известны достаточно давно. Уместно вспомнить, что коллоидный раствор золя золота (красного) с размером частиц 20 нм был получен в 1857г. М. Фарадеем. Эти золи настолько устойчивы, что их и сейчас демонстрируют в Британском музее. Агрегативная устойчивость золя объясняется в данном случае образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела твердое тело–раствор и возникновением электростатической составляющей раскливающего давления, являющегося основным фактором стабилизации данной системы.

Наиболее простым и часто используемым способом является синтез наночастиц в растворах при протекании различных реакций. Для получения металлических наночастиц применяют реакции восстановления, при которых в качестве восстановителя используют алюмо- и борогидриды, тетрабораты, гипофосфиты и многие другие неорганические и органические соединения.

Наноразмерные частицы солей и оксидов металлов получают чаще всего в реакциях обмена и гидролиза. Поскольку получающиеся в таких реакциях УДС обладают сильно развитой межфазной поверхностью и, соответственно, большой избыточной энергией  $\Delta F_s$ , необходима стабилизация частиц для предотвращения их агрегирования. В качестве стабилизаторов обычно используют ПАВ, природные и синтетические высокомолекулярные соединения, а также соединения, образующие комплексы на поверхности возникающих частиц. Например, золь золота с размером частиц 7 нм может быть получен восстановлением хлорида золота борогидридом натрия с использованием в качестве стабилизатора додекантиола [17]. Тиолы широко используются для стабилизации наночастиц полупроводников [18–20].

В качестве стабилизаторов используют и другие органические соединения, способные образовывать поверхностные комплексы [21].

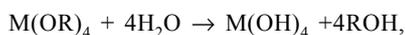
В последние годы были синтезированы и наночастицы смешанных составов типа «ядро–оболочка», например Cd/ZnS; ZnS/CdSe; TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Такие наночастицы получают в результате контролируемого осаждения молекул одного типа (оболочка) на предварительно синтезированной наночастице другого типа (ядро). Синтез осуществляется в коллоидном растворе методами, аналогичными методом синтеза однокомпонентных частиц [22–24].

Основным недостатком большинства перечисленных методов является широкое распределение по размерам образующихся наночастиц. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых путей формирования наночастиц с контролируемым и узким распределением частиц по размеру. Один из перспективных методов целенаправленного регулирования размеров наночастиц в процессе синтеза связан с получением наночастиц в обратных микроэмульсионных системах. Микроэмульсии (м/э) представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсная фаза представлена каплями воды (или другой полярной жидкости), распределенными в неполярной жидкой фазе («масло»). Размер капель воды в зависимости от условий получения м/э и природы стабилизатора, в качестве которого используют различные ПАВ, может меняться в широких пределах (от нескольких до сотен нанометров). В качестве стабилизаторов используют ПАВ разной природы.

Микрокаплю в данном случае можно рассматривать как микрореактор, в котором образуется новая фаза. Размер образующейся частицы ограничен размером микрокапли, а форма частицы повторяет форму капли. Таким способом были получены не только сферические, но и нитевидные частицы [25].

Наночастицы, как уже было отмечено, обладают целым рядом специфических свойств, которые могут быть использованы в самых разных технологиях. В связи с этим возникает проблема создания материалов, содержащих наночастицы, – нанокомпозитов. Среди способов получения нанокомпозитных материалов наиболее распространенным является золь-гелевый метод. В основе метода лежат реакции полимеризации неорганических соединений, включающие следующие основные стадии: 1) приготовление исходного раствора, обычно содержащего алкоксиды металлов M(OR)<sub>n</sub>, где M – Si, Ti, Zr, Zn, Al, Sn, Ce, Mo, W и др., R – алкил или арил; 2) образование геля; 3) сушка; 4) термообработка.

Реакцию гидролиза проводят в органических растворителях. Последующая полимеризация приводит к образованию геля:



Этот метод обладает чрезвычайно широкими возможностями и позволяет получать материалы, содержащие и биологически активные макромолекулы [26, 27].

Интенсивно развиваются методы синтеза наночастиц в полимерных матрицах, монослоях полимеров и пленках Ленгмюра–Блоджетт. Полученные таким образом материалы находят широкое применение в различных областях

химии, физики, биологии, а также при создании новых технологий [28].

### Размерные эффекты

Современная коллоидная химия имеет хорошо развитую теорию. Она включает такие разделы, как термодинамика поверхностных явлений и дисперсных систем, теория капиллярности, теория молекулярно-кинетических свойств (диффузия, броуновское движение), физико-химия ПАВ, теория устойчивости, физико-химическая механика и гидродинамика, оптика коллоидных систем и др. Эти представления используют для анализа наносистем. Необходимо, однако, учитывать, что в области УДС значительную роль играют размерные (масштабные) эффекты. Они могут вызываться различными причинами.

Прежде всего это зависимость физических и физико-химических свойств вещества от размеров объекта. Механизмы такой зависимости различны, они определяются конкретным физическим или химическим свойством. Некоторые масштабные эффекты обнаруживаются уже при  $d < 10$  мкм, но особенно сильно они проявляются в случае УДС.

Традиционной для коллоидной химии проблемой является влияние кривизны межфазной поверхности «дисперсная фаза – дисперсионная среда», сказывающееся особенно сильно в случае очень малых частиц.

Необходимо учитывать также особенности строения УДС. Сравнительно крупные частицы дисперсной фазы в целом сходны по своему строению с соответствующей макрофазой (твердой, жидкой). В области УДС и наносистем частицы могут иметь иную структуру – кластеры, фракталы [29]. Это требует принципиально иных методов описания их свойств.

В целом проблема размерных эффектов в коллоидной химии УДС весьма широка и сложна и заслуживает отдельного рассмотрения. Ограничимся поэтому несколькими примерами.

Одна из принципиальных проблем физико-химической механики заключается в описании механизма и закономерностей эффекта Ребиндера (адсорбционного понижения прочности). Яркая форма этого эффекта – хрупкое разрушение металлов в контакте с металлическими расплавами, сильно снижающими поверхностную энергию твердого металла  $\sigma_s$ . Таковы, например, системы Zn–Sn, Zn–Hg, Zn–Ga, Cd–Ga, Cu–Bi. Теоретическое условие жидкометаллической хрупкости [30, 31]:

$$P_c \tau_c = (G_t \sigma_{SL}/d)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $P_c$  и  $\tau_c$  – нормальная и сдвиговая компоненты предельного напряжения,  $G_t$  – модуль сдвига,  $\sigma_{SL}$  – поверхностная энергия системы твердый металл – расплав,  $d$  – диаметр образца (монокристалла). Таким образом, при проявлении эффекта Ребиндера хрупкая прочность пропорциональна  $d^{-1/2}$ . Причина этой зависимости заключается в том, что критический размер дислокационного скопления ( $L$ ), необходимый для образования трещины, прямо пропорционален диаметру образца  $d$ . Для

монокристаллов при  $d \approx 0,1-1,0$  мм хорошо выполняется соотношение (2). Однако неясно, насколько оно применимо для нитевидных кристаллов ( $d < 10^3$  нм), так как в этой области связь размеров  $L$  и  $d$  носит более сложный характер.

Другой масштабный фактор, влияющий на проявление эффекта Ребиндера, имеет совершенно другую природу – это размер структурного дефекта поверхностного слоя металла. Например, при удалении опасных дефектов с поверхности монокристаллов цинка ртуть и галлий уже не вызывают хрупкого разрушения по плоскости базиса. Создание в поверхностном слое дефекта (укол алмазным индентором) обеспечивает жидкометаллическую хрупкость. Необходимо, однако, чтобы размер повреждения превысил некоторую критическую глубину [32, 33].

Еще один пример размерного эффекта, имеющего важное значение для многих разделов коллоидной химии, – это зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от радиуса кривизны  $r$  межфазной поверхности. Поверхностное натяжение представляет основной термодинамический параметр коллоидных систем, оно входит в фундаментальные уравнения теории капиллярности и поверхностных явлений. Теоретическое описание зависимости  $\sigma = f(r)$  представляет весьма сложную задачу. Для ее решения (особенно в нанообласти) нужна информация о структуре поверхностного слоя, в том числе о его толщине  $d$ . Соответствующие экспериментальные методы (например, для изучения поверхностных слоев жидкости) стали изменяться сравнительно недавно [34, 35].

Термодинамический анализ зависимости  $\sigma = f(r)$  приводит к следующим выводам [36]. Для однокомпонентных систем при сравнительно малой кривизне можно пользоваться приближенным уравнением Толмена:

$$\sigma_r / \sigma_0 \approx 1 / (1 + 2d/r), \quad (3)$$

где  $\sigma_r$  и  $\sigma_0$  – поверхностные натяжения при радиусе кривизны  $r$  и для плоской поверхности, толщина поверхностного слоя  $d$  соответствует расстоянию между поверхностью натяжения и эквимолекулярной поверхностью, на которой автоадсорбция  $\Gamma_A = 0$  и  $d \approx 1$  нм. Из уравнения (3) следует, что при  $d > 0$  поверхностное натяжение уменьшается с уменьшением радиуса капель. В области малых радиусов кривизны А.И. Русановым было показано [36], что независимо от специфики системы поверхностное натяжение уменьшается по мере уменьшения радиуса кривизны поверхности натяжения вплоть до одновременного обращения их в ноль в соответствии с уравнением

$$\sigma = Kr, \quad (4)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава фазы.

Прямых экспериментальных исследований зависимости  $\sigma = f(r)$  сравнительно мало. В качестве примера отметим метод, основанный на измерении скорости капиллярного впитывания жидкости в высокопористую среду. Этот метод показал, что степень влияния кривизны зависит также от природы жидкости. При одинаковых порах отношение  $\sigma_r / \sigma_0$  для пентана составило 1,47, а для воды – только 1,05 [37].

В области малых размеров значительное влияние на поверхностные явления оказывают и некоторые другие масштабные эффекты. Показательно в этом отношении смачивание твердых тел. Основная характеристика смачивания – равновесный краевой угол  $\theta_0$ . В соответствии с законом Юнга он определяется из условия механического равновесия на линии контакта трех фаз – твердого тела, смачивающей жидкости и газа; для капли, нанесенной на горизонтальную подложку, – это окружность основания капли:

$$\cos \theta_0 = (\sigma_s - \sigma_{SL}) / \sigma_L, \quad (5)$$

где  $\sigma_s$  и  $\sigma_{SL}$  – удельные поверхностные энергии твердого тела на границе с газом и жидкостью,  $\sigma_L$  – поверхностное натяжение жидкости.

Линейные размеры объекта (капля, мениск в капилляре, пузырек газа в жидкости и т.д.) в закон Юнга не входят. Однако во многих экспериментах обнаружена зависимость  $\theta = f(r)$ . Важно отметить, что учет изменений поверхностного натяжения  $\sigma_L = f(r)$ , где  $r$  – радиус кривизны капли (мениска, пузырька), как правило, недостаточен для описания экспериментальных результатов.

В.С. Веселовский и В.Н. Перцов [38], впервые обнаружившие влияние объема капли и газового пузырька на краевые углы смачивания, ввели в уравнение Юнга (5) дополнительный параметр – линейное натяжение  $\mathfrak{E}$  (Дж м<sup>-1</sup>). Линейное натяжение  $\mathfrak{E}$  представляет избыток свободной энергии Гельмгольца в расчете на единицу длины контактной линии. Для капли на горизонтальной подложке – это окружность основания капли радиусом  $R$ . Линейное натяжение  $\mathfrak{E}$  создает двумерное давление  $\mathfrak{E}/R$  – аналог капиллярного давления, описываемого законом Лапласа [39].

Соответственно краевые углы  $\theta_r$ , образуемые каплями и пузырьками достаточно малых размеров, следует рассчитывать с включением в уравнение Юнга двумерного давления:

$$\cos \theta_r = \cos \theta_0 + \mathfrak{E}/r\sigma. \quad (6)$$

Линейная зависимость  $\cos \theta_r = f(1/r)$  выполняется только для ограниченного круга систем. Необходимые для этого условия: однородная и гладкая твердая поверхность; однокомпонентная жидкость, химически инертная по отношению к веществу твердой фазы.

В более общем случае, например для гетерогенных подложек, наблюдаются отклонения от уравнения (6), особенно заметные для наноразмерных капель. Они связаны прежде всего со сложным профилем линии трехфазного контакта.

Прецизионные исследования (электронная микроскопия, лазерная интерферометрия) показали, что в наномасштабе линия трехфазного контакта представляет не гладкую окружность радиуса  $R$ , а нерегулярное чередование выступов и впадин сложной формы, т.е. она состоит из малых участков значительной кривизны (положительной и отрицательной). Этот результат важен для развития микроскопической теории смачивания. На его основе предложен механизм процесса самопроизвольного растекания жидкости по твердой подложке, связанный с флуктуационным образованием опережающих наноменисков [40].

### Самоорганизация в коллоидных системах

Важнейшая особенность коллоидных систем – их термодинамическая неравновесность, обусловленная избытком поверхностной энергии  $\Delta F_s$ . Самопроизвольные процессы, ведущие к уменьшению  $\Delta F_s$ , могут быть различными в зависимости от типа коллоидной системы и ряда физико-химических параметров (температура, pH, форма, концентрация дисперсных частиц и т.д.). В коллоидной химии наиболее подробно изучены коалесценция (слияние) капель и газовых пузырьков в эмульсиях и пенах; коагуляция золей под действием электролитов; изотермическая перегонка мелких частиц в более крупные (эффект Кельвина). Укрупнение частиц приводит обычно к потере седиментационной устойчивости и к образованию различных структур со своеобразными реологическими свойствами – промежуточными между твердыми телами и жидкостями. Закономерности структурообразования и механические свойства коллоидных структур изучает созданный акад. П.А. Ребиндером самостоятельный раздел коллоидной химии – физико-химическая механика [30].

В последние 10–15 лет для анализа эволюции коллоидных систем стали привлекаться методы неравновесной термодинамики (линейной и нелинейной) и теории фракталов [29, 41].

Неравновесная термодинамика рассматривает системы, начальное состояние которых весьма сильно отклоняется от термодинамического равновесия. Среди коллоидных систем – это именно УДС, в которых частицы имеют близкую к пределу степень дисперсности.

Одно из центральных положений неравновесной термодинамики заключается в том, что при больших отклонениях от равновесия эволюция системы завершается образованием самоорганизованных диссипативных структур. Термодинамическое обоснование процессов самоорганизации заключается в уменьшении энтропии одной части открытой системы ( $dS_d < 0$ ) и возрастании энтропии среды ( $dS_m > 0$ ) при условии общего возрастания энтропии  $dS_d + dS_m > 0$  [41].

Коллоидные системы можно считать открытыми, так как между дисперсной системой и окружающей средой могут протекать различные процессы энерго- и массообмена. В УДС процессы самоорганизации могут протекать как на микро-, так и на макроуровне. Коллоидная химия

насчитывает много примеров самоорганизованных наноструктур. Прежде всего это прямые и обратные мицеллы ПАВ. Образующие их молекулы или ионы ПАВ имеют одинаковую ориентацию в радиальном направлении: на поверхности мицеллы находятся группы, родственные с дисперсионной средой; ядро мицеллы составляют группы другой природы. К самоорганизованным наноструктурам этого типа относятся также бислои ПАВ, везикулы. Термодинамическая причина их возникновения (для водных растворов ПАВ) – увеличение энтропии дисперсионной среды (воды) [42].

Другой тип организованных коллоидных систем – периодические структуры [43]. К ним относятся, например, слои Шиллера. Они образуются в золях, содержащих дисперсные частицы анизометричной формы. При малых концентрациях золей такие частицы образуют при седиментации горизонтальные слои, отстоящие на несколько сотен нанометров друг от друга. При более высоких концентрациях золей образуются агрегаты веретенообразной формы – тактоиды. В них частицы дисперсной фазы расположены примерно параллельно оси «веретена».

К периодическим коллоидным структурам относятся открытые в 1897 г. кольца Лизеганга. Их получают обычно при диффузии концентрированного раствора соли через гель, содержащий другой электролит с более низкой концентрацией. В результате химической реакции образуется соль труднорастворимого соединения. Возникающий при этом осадок может располагаться некоторым периодическим способом – в виде концентрических колец, сегментов, радиальных образований [44, 45].

По важнейшим признакам кольца Лизеганга имеют значительное сходство с кольцевыми структурами, возникающими вследствие автоволновых процессов, поэтому они могут представлять определенный интерес для биофизики. Таким образом, важнейшая черта эволюционных процессов в УДС состоит в том, что они часто приводят к возникновению самоорганизованных структур с различным масштабом упорядочения (нано-, мезо-, микро- и макроуровень).

В коллоидной химии наночастицы рассматриваются как ультрадисперсные частицы, а соответствующие наносистемы – как УДС. Разработанные в коллоидной химии методы получения УДС, теоретические и экспериментальные методы их исследования позволяют достаточно гибко и целенаправленно регулировать размеры, форму, химический состав и строение ультрадисперсных частиц и свойства образуемых ими систем, в том числе и самоорганизованных структур.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П.А. Избранные произведения. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М., 1979.
2. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург, 1998.
3. Андриевский Р.А. // Усп. хим. 1994. **63**. С. 431.
4. Ролдугин В.И. // Усп. хим. 1994. **69**. С. 899.
5. Хайрутдинов Р.Ф. // Коллоид. журн. 1993. **55**. С. 144.
6. Губин С.П. Химия кластеров. М., 1987.
7. Muller H., Opitz C., Skala L. // J. Mol. Catal. 1989. **54**. P. 389.
8. Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. 1958. **20**. С. 645.
9. Аввакумов Е.Г. Механохимические методы активации химических процессов. Новосибирск, 1983.
10. Ходаков Г.С. Физика измельчения. М., 1972.
11. Peterson M.W., Nenadovic M.T., Rajh T., Herak R. // J. Phys. Chem. 1988. **92**. P. 1400.
12. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000.

13. *Yokozcki A.* // J. Chem. Phys. 1978. **68**. P. 3766.
14. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы М., 1986.
15. *Смирнов В.В., Тюрина Л.А.* // Усп. хим. 1994. **52**. С. 1350.
16. *Сергеев Г.Б.* / Химическая физика на пороге XXI века (к столетию академика Н.Н. Семенова). М., 1996. С. 149.
17. *Lin X.M., Wang G.Y., Sorensen C.V., Klaube K.J.* // J. Phys. Chem. B. 1999. **103**. P. 5488.
18. *Dance I.G., Choy A., Scudder I.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. **106**. P. 6285.
19. *Fischer C.-H., Henglein A.* // J. Phys. Chem. 1989. **93**. P. 5578.
20. *Swayambunathan, Hayes D.H., Schmidt K., Liao Y.X., Meisel D.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. **112**. P. 3831.
21. *Peyre V., Spalla O., Belloni L., Nabavi M.* // J. Colloid. Interf. Sci. 1997. **187**. P. 1284
22. *Liu S.M., Guo H.-Q., Zhang Z.-H., Li R., Chen W., Wang Z.-G.* // Physica E. 2000. **8**. P.174.
23. *Peng X.G., Schlamp M.C., Kdavanich A.V., Alivisatos A.P.* // J. Am. Chem Soc. 1997. **119**. P. 7019.
24. *Bedja I., Ramat P.V.* // J. Phys. Chem. 1995. **99**. P. 9182.
25. *Qi L., Ma J., Cheng H., Zhao Z.* // J. Phys. Chem. B. 1997. **101**. P. 3460.
26. *Anvir D., Braun S., Lev O., Ottolenghi M.* // Chem. Mater. 1994. **6**. P. 1605.
27. *Pope E.J.A., Braun K., Peterson C.M.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997. **8**. P. 635.
28. *Помогайло А.Д.* Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М., 1998.
29. *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry Surfaces, Colloids, Polymers* / Ed. D. Anvir. N.Y., Brisbane, Toronto, Singapore. 1997.
30. *Ребиндер П.А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика дисперсных систем. М., 1979.
31. *Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* // УФН. 1972. **108**. С. 3.
32. *Kamdar M.H., Westwood A.R.C.* / Environment-sensitive mechanical behavior / N.Y., L., Paris, 1966. P. 581.
33. *Солдатченкова Л.С., Горюнов Ю.В., Деньщикова Г.И., Полукарлова З.М., Сумм Б.Д., Щукин Е.Д.* // ДАН СССР. 1959. **124**. С. 307.
34. *Wu X.Z., Ocko B.M., Sirota E.B., Sinha S.K., Deutsch M., Gao B.H., Kim M.W.* // Science. 1993. **261**. P. 1018.
35. *Regan M.J., Kawamoto E.H., Lee S., Pershan P.S., Maskil N., Deutsch M., Magnussen O.M., Ocko B.M., Berman L.E.* // Phys. Rev. Lett. 1995. **75**. P. 2498.
36. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., 1967.
37. *Уингрейв Дж.А., Шехтер П.С., Уэйд В.Х.* / Современная теория капиллярности. Л., 1980. С. 247.
38. *Веселовский В.С., Перцов В.Н.* // ЖФХ. 1936. **8**. С. 245.
39. *Шелудко А., Тошев Б.В., Платицанов Д. В.* / Современная теория капиллярности. Л., 1980. С. 275.
40. *Сумм Б.Д., Рауд Э.А.* // Усп. коллоид. хим. 1993. С. 31.
41. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979. С. 545.
42. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ. СПб., 1992.
43. *Ефремов И.Ф.* Периодические структуры. Л., 1971.
44. *Das I., Pushkarna A., Agraval N.R.* // J. Phys. Chem. 1989. **93**. P. 7435.
45. *Miller S.C., Kai S., Ross J.* // Science. 1982. **216**. 635.

Поступила в редакцию 07.06.01