

P14-2009-128

А. И. Куклин^{1,2,*}, А. В. Рогачев^{1,3}, А. Ю. Черный¹,
Т. Н. Муругова¹, Е. Б. Докукин¹, А. Х. Исламов¹,
О. И. Иваньков^{1,4}, Ю. С. Ковалев¹, Д. В. Соловьев^{1,4},
П. К. Утробин², А. Г. Соловьев¹, В. И. Горделий^{1,2,5,6}

НАНОМАСШТАБНЫЕ РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный,
Московская обл.

³Научно-исследовательский институт ядерной физики
им. Д. В. Скобельцына МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

⁴Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина

⁵Институт структурной биологии, Гренобль, Франция

⁶Институт структурной биологии, Юлих, Германия

*E-mail: kuklin@nf.jinr.ru

Куклин А. И. и др.
Наномасштабные размерные эффекты

P14-2009-128

В небольшом обзоре приведен ряд работ, включая авторские, где рассмотрены вопросы размерных эффектов. На ряде примеров показано, что явления изменения ряда макроскопических характеристик происходят на масштабах от 200 до 40 Å. Предложен метод определения точки критических изменений. Показано, что критические изменения случаются на размерах 40–60 Å. Для магнитных систем эта величина составляет от 120 до 200 Å. Продемонстрировано, что метод малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей обеспечивает метрологическую поддержку на масштабах от 100 до 10 Å.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2009

Kuklin A. I. et al.
Nanoscale Size Effects

P14-2009-128

In this short paper we review a series of publications, some of which are of our own authorship, where various aspects of size effects were examined. By analyzing a series of examples we show that various intensive macroscopic characteristics of nanoobjects exhibit non-trivial size dependencies on the scale from 200 to 40 Å. A method for determining the point of critical changes is suggested. It is shown that drastic variations take place for sizes in the region 40–60 Å for ordinary systems and 120–200 Å in the case of magnetic systems. We argue that X-ray and neutron scattering provides metrological support in the domain from 100 to 10 Å.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2009

ВВЕДЕНИЕ

Новый импульс исследованию нанодисперсных структур придает бурное развитие нанотехнологий и появление связанных с этим научных задач [1, 2]. На масштабе размеров надмолекулярных структур можно также ожидать проявления размерных эффектов. Количественная характеристика структуры нанодисперсных объектов является основой для понимания их свойств и функционирования. В последние годы особое внимание уделяется полимерам, представляющим интерес с точки зрения фундаментальной науки и имеющим важные практические применения. Так дендримеры — это объекты сформировавшегося нового научного направления — нанохимии [2]. Эти полимеры могут выступать в качестве нанореакторов для синтеза наночастиц металлов [3, 4], обсуждают также перспективы биологического и медицинского применения дендримеров [5–8]. Такая же ситуация с трековыми мембранами — они уже широко применяются в промышленности, медицине и науке [9–12], но, в частности, количественное описание поли- и монодисперсности хорошо ориентированных треков является в значительной степени дискуссионным. Отсутствие точных знаний о структуре сдерживает разработку новых нанодисперсных объектов, более эффективных для применения.

Г. Б. Сергеев считает, что необходимо различать два типа размерных эффектов: собственный, связанный с изменениями в свойствах частицы (поверхностные, объемные), и внешний, являющийся, по существу, размернонезависимым ответом на внешнее действие сил [13]. Кроме того (там же), автор считает не размер, а число частиц более фундаментальной величиной [13].

В работе [14] рассмотрен ряд проблем, связанных с размерным эффектом. Авторы утверждают, что для каждого явления (физического параметра) существует свой размер, начиная с которого проявляются размерные эффекты.

Мы рассмотрим несколько экспериментальных работ, в том числе и авторских, где показано, что размер от 200 до 30–40 Å является областью появления размерных явлений.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Сложность обнаружения размерных эффектов связана, в первую очередь, с отсутствием хорошей метрологической поддержки в диапазоне от 100

до 10 Å. Методы микроскопии и методы рассеяния содержат ряд достоинств и недостатков, которые и определяют области их применимости. В табл. 1 даны сравнительные характеристики указанных выше методов.

Таблица 1. Сравнение методов изучения структуры

Параметр	МУРН	МУР	Микроскопия
Характер наблюдения	Интегральные характеристики	Интегральные характеристики	Локальное поле
Размеры объекта, Å	10–10000	10–10000	20-мм
Пространство изображения	Обратное	Обратное	Прямое
Область наблюдения	Объем	Объем	Поверхность, частицы на поверхности
Область применимости	Газовый, жидкий, твердый с хорошим ядерным (магнитным) контрастом	Газовый, жидкий, твердый с хорошим контрастом электронной плотности	Предпочтительно твердые
Определяемые параметры	Форма и размер частиц в матрице, распределение по размерам, плотность внутри частицы, параметры структурной организации, молекулярный вес, агрегационное число, длина персистентности, толщины слоев, фрактальная размерность, мозаичность	Форма и размер частиц, распределение по размерам, плотность внутри частицы, параметры структурной организации, молекулярный вес, агрегационное число, длина персистентности, толщины слоев, фрактальная размерность, мозаичность	Размер и форма частиц в реальном пространстве, распределение по размерам после обработки существенной площади объекта
Особенности	Контраст создается разностью плотностей длин рассеяния между матрицей и глобулой (объекта)	Контраст создается электронной плотностью объекта	Контраст создается электронной плотностью, электронной, рентгеновской и световой отражающими способностями
Преимущества	Вариация контраста, высокая степень проникновения в вещество, «мягкость» по отношению к биологическим и полимерным объектам, возможность изучать магнитные структуры	Высокая скорость накопления данных, доступность и относительная дешевизна	Наглядность, однозначность интерпретации полученного результата

Основными достоинствами методов микроскопии является наглядность и получение результата в реальном пространстве. Для методов рассеяния преимуществами являются работа с объемом и любым состоянием вещества, а также возможность получения информации о внутренней структуре частицы.

В работе [14] приведен ряд размерных эффектов. Автор утверждает, что разные физические свойства кластеров достигают значений, характерных для объемных материалов, при разных размерах кластера, а размеры кластера, в свою очередь, оказываются зависящими от измеряемой характеристики. Возможно, что критерием должна быть не размерная величина масштаба, а некоторая безразмерная величина.

Мы считаем, что наличие такой геометрической границы для параметров вытекает из уже наблюдаемых эффектов [14, с. 131, 92, 84, 167]. Изменения начинаются на масштабах 200 Å, а эффект достигается при 40 Å. Вероятно, что отсутствие четкой границы связано с полидисперсностью по размерам изучаемых объектов. Рассмотрены следующие физические характеристики: температура плавления, модуль Юнга (нормированный), отношение длин осей элементарной ячейки, магнитосопротивление. Как правило, четкой границы для размерных эффектов нет, однако несложно получить граничное значение с помощью двух прямых, которые аппроксимируют данные свыше 200 Å и ниже 50 Å. Точка пересечения дает искомый размер. В табл. 2 приведены данные из работы [14], полученные этим методом.

Таблица 2. Зависимость эффекта от размера кластера (зерна)

Параметр	Размер (точка излома кривой), Å	Ссылка
Отношение длин осей элементарной ячейки	50–60	[14], с. 84
Температура плавления эзолота	40–50	[14], с. 92
Модуль Юнга (нормированный)	60–70	[14], с. 131
Магнитосопротивление	40–80	[14], с. 167

Из данных табл. 2 следует среднее значение размера, где начинает проявляться размерный эффект, — 60 Å. Вероятно, что проявление геометрического фактора связано с изменением соотношения объем/поверхность.

При наличии полости, размер которой приближается к размеру молекул, которые мы хотим туда поместить, также возможны размерные эффекты. Но получение конкретного значения размера, при котором начинают проявляться новые свойства, требует экспериментального подтверждения. Примером такого подхода является работа, сделанная на малоугловой установке МУРН

в Дубне. Вода, как хорошо известно, является составной частью большинства биологических объектов и растворов. При этом занимаемые ею объемы часто сравнимы с теми, для которых можно ожидать наличие размерных эффектов. Простое использование в этих случаях известных макроскопических значений интенсивных параметров для описания такого рода водных вкраплений не приведет к адекватным результатам. В работах [15, 16] с этой целью было использовано свойство поверхностно-активных веществ (сурфактантов) образовывать в гидрофобных растворителях, таких как, например, C_6H_6 и CCl_4 , обращенные мицеллы. Так сурфактант АОТ (натриевая соль 1,4-бис-(2-этилгексил)-2-сульфосукциновой кислоты) при критической концентрации мицеллообразования и выше в бензоле и декане образует обращенные шарообразные мицеллы. При добавке в эти системы воды возникают обращенные шарообразные мицеллы с центральным водным ядром с радиусом $R = A + K(C_{aq}/C_s)$, где A , K — коэффициенты, а C_{aq} и C_s — концентрации воды и сурфактанта соответственно. Таким образом, путем изменения отношения концентраций воды C_{aq}/C_s в системе можно направленно готовить устойчивые водные капли с необходимыми радиусами в диапазоне ~ 10 – 1000 Å. Полученные таким образом объемы при малых радиусах значительно превышают хорошо известное значение объема молекулы воды в воде, равное 30 Å³. По мере увеличения размера водного ядра происходит резкое уменьшение объема, и при радиусах водных ядер в пределах $20 < R_h < 30$ Å достигается макроскопическое значение объема одной молекулы воды в 30 Å³, которое в рамках точности определения не изменяется при дальнейшем росте размеров водных ядер. Однако вопрос полидисперсности чрезвычайно важен при этих измерениях и, к сожалению, не был рассмотрен авторами. Тем не менее полученный размер 40 – 60 Å (диаметр капли) находится в хорошем согласии с данными других авторов, результаты исследований которых были даны выше.

С возникновением нового класса полимеров — дендримеров появилась возможность создавать монодисперсные объекты. В работах [17, 18] было показано, что растворитель проникает внутрь молекулы дендримера. Была предложена математическая модель для описания кривых рассеяния от дендримеров старших поколений [19].

Предложенная модель качественно описывает экспериментальные результаты, а именно: внутренняя часть дендримера открыта для растворителя, объем полостей составляет примерно 18 %, а плотность растворителя внутри дендримера в два раза меньше, чем макроскопическая. Может показаться, что этот вывод заложен уже в модели. Однако следует понимать, что рис. 1 — это схема, показанная для наглядности. В реальной математической модели поверхности конусов могут касаться друг друга и даже накладываться. С другой стороны, данный вывод относится к ядерной плотности дендримера, т. е. фактически к рассеивающей способности макромолекулы, и сделан в рам-

ках предложенной модели. Размеры дендримерной молекулы, при которых наблюдается эффект — 50–60 Å (молекула анизометрична).

Найденные значения размерных эффектов для магнитных параметров другие. На рис. 2 приведены данные из работы [20]. Кривые малоуглового рассеяния могут быть описаны в рамках модели Орнштейна–Цернике и фрактальной размерности. В работе показано, что происходящие изменения в кривой рассеяния при изменении состава с 41 на 46 % и выше приводят и к изменению в магнитных свойствах. Оценка размеров, при которых появляется фрактальная зависимость, — 120–130 Å. Примерно такие же размеры указаны в работе [14, р. 159]. Приведены данные зависимости намагниченности насыщения цинкового феррита как функции размера частиц. Сравнение характеристик, приведенных в табл. 2 и полученных в [20] и [14], может свидетельствовать, что размерные эффекты для магнитных свойств происходят на другом пространственном масштабе.

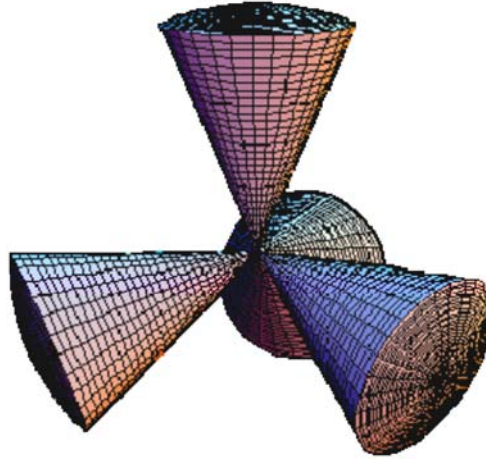


Рис. 1. Схема модели, использованная для описания кривых рассеяния от дендримеров девятой генерации

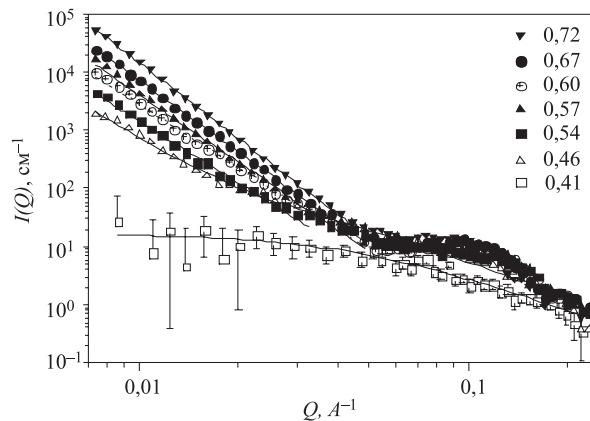


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для нанокompозита $(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ с различными концентрациями Co: $x = 41, 46, 54, 57, 60$ и 72%

НАНОЛИТОГРАФИЯ И ТРЕБОВАНИЯ К НАНОМАТЕРИАЛУ

Традиционные области применения трековых мембран (фильтрация, ультрафильтрация, приготовление одиночных липидных мембран (везикул) и т. п.) в связи с развитием нанотехнологий могут быть существенно расширены. Так с использованием трековых мембран и техники точечной камеры были получены методом напыления нанообъекты [11]. Авторы не только предложили нанотехнологический проект — нанолитографию, но и реализовали его. Получено разрешение в 500 Å. Изделия из атомов Сг имеют четкую форму с размерами около 700 Å. Полидисперсность мембраны определяет в этом случае полидисперсность получаемых объектов, а размеры будут определяться размерами пор, шероховатость канала повлияет на границы изображения (реплики). Таким образом, использование трековых мембран в нанотехнологии существенным образом зависит от качества пленки. Однако для нанолитографических работ потребуется трековая мембрана с хорошей монодисперсностью. С хорошей точностью с помощью малоуглового рассеяния можно определять поли- и монодисперсность, так же как и шероховатость поверхности мембран, т. е. свойства, которые определяют качество этих материалов для промышленных применений. Количественное определение степени монодисперсности было реализовано в работах [21–23]. Была разработана методика и найдены материалы, в которых трековые поры имеют исключительно высокую монодисперсность. Именно такие трековые мембраны и требуются для нанотехнологических применений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этом небольшом обзоре показано, что границей размерных эффектов для ряда физических характеристик материала можно считать величину в 40–60 Å, а для магнитных более чем в два раза большую. Важной составляющей при решении нанотехнологических задач является требование монодисперсности объекта, в частности, по размерам. Однако сложность получения данных о точных значениях размерных эффектов связана, в первую очередь, с отсутствием хорошей метрологической поддержки в диапазоне от 100 до 10 Å. Малоугловое рентгеновское и нейтронное рассеяние является одним из методов, обеспечивающих количественное описание размеров в нанодиапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Роко М. К., Уильямс Р. С., Аливисатос П.* Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. М.: Мир, 2002.
2. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003.

3. Zhao M., Sun L. Crooks RM: Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 4877–4878.
4. Grohn F., Bauer B. J., Akpalu Y. A., Jackson C. L., Amis E. J. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. P. 6042–6050.
5. Tomalia D. A., Adel M. Naylor und William A., Goddard I. Starburst-Dendrimere: Kontrolle von Grok, Gestalt, Oberflächenchemie, Topologie und Flexibilität beim Übergang von Atomen zu Makroskopischer Materie // *Angew. Chem.* 1990. V. 102. P. 119–157.
6. Bezouska K. Design, Functional Evaluation and Biomedical Applications of Carbohydrate Dendrimers (Glycodendrimers) // *Reviews in Molecular Biotechnology.* 2002. V. 90. P. 269–290.
7. Bhadra D., Bhadra S., Jain S., Jain N.K. A PEGylated Dendritic Nanoparticulate Carrier of Fluorouracil // *International Journal of Pharmaceutics.* 2003. V. 257. P. 111–124.
8. Tomalia D. A., Zhen-Gang Wang, Tirrell M. Experimental Self-Assembly: the Many Facets of Self-Assembly // *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* 1999. V. 4. P. 3–5.
9. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
10. Apel P. Track Etching Technique in Membrane Technology // *Radiation Measurements.* 2001. V. 34. № I.1–6. P. 559–566.
11. Balykin V. I., Borisov P. A., Letokhov V. S., Melent'ev P. N., Rudnev S. N., Cherkun A. P., Akimenko A. P., Apel' P. Yu., Skuratov V. A. Atom «Pinhole Camera» with Nanometer Resolution // *JETP Letters.* 2006. V. 84, № 8. P. 466–469.
12. Apel P. Yu., Blonskaya I. V., Dmitriev S. N., Orelvitch O. L., Sartowska B. Structure of Polycarbonate Track-Etch Membranes: Origin of the «Paradoxical» Pore Shape // *Journal of Membrane Science.* 2006. V. 282. P. 393–400.
13. Сергеев Г. Б. Размерные эффекты в нанохимии // *Рос. хим. журнал.* 2002. Т. XLVI, № 5. С. 22–29.
14. Poole C. P., Jr. Owens F. J. Introduction to Nanotechnology. Wiley-Interscience, 3th edition, 2003.
15. Gorski N., Ostanevich Y. M. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 737.
16. Gorski N., Ostanevich Y. M. // *J. de Physique.* 1993. V. 3. P. 149.
17. Kuklin A. I., Ignat'eva G. M., Ozerina L. A., Islamov A. Kh., Mukhamedzyanov R. I., Shumilkina N. A., Myakushev V. D., Sharipov E. Yu., Gordeliy V. I., Muzafarov A. M., Ozerin A. N. // *Polym. Sci. A.* 2002. V. 44, № 12. С. 1–10.

18. *Kuklin A. I., Ozerin A. N., Islamov A. Kh., Muzafarov A. M., Gordeliy V. I., Rebrov E. A., Ignat'eva G. M., Tatarinova E. A., Mukhamedzyanov R. I., Ozerina L. A., Sharipov E. Yu.* // *J. Appl. Cryst.* 2003. V. 36. P. 679–683.
19. *Rogachev A. V., Cherny A. Yu., Ozerin A. N. et al.* *Crystallography Reports.* 2007. V. 52, № 3. P. 500–504.
20. *Dokukin M. E., Perov N. S., Dokukin E. B., Islamov A. Kh., Kuklin A. I., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V.* // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* 2007. V. 71, № 11. P. 1602–1603.
21. *Pepy G., Kuklin A.* // *Nucl. Instr. Meth. B.* 2001. V. 185. 198-205. P. 203.
22. *Pepy G., Balanzat E., Jean B., Kuklin A., Sertova N., Toulemonde M.* // *J. Appl. Cryst.* 2003. V. 36. P. 649–651.
23. *Pepy G., Boesecke P., Kuklin A., Manceau E., Schiedt B., Siwy Z., Toulemonde M., Trautmann C.* // *J. Appl. Cryst.* 2007. V. 40. P. s388–s392.

Получено 26 августа 2009 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 02.11.2009.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,69. Уч.-изд. л. 0,83. Тираж 300 экз. Заказ № 56756.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/