

Радиационно-химические методы формирования наноструктур и получения наноматериалов

В.И. Фельдман

Химический факультет

МГУ им. М.В.Ломоносова

О чем пойдет речь...

- **Радиационная химия: основные понятия и определения, пространственная и временная шкала**
- **Механизмы взаимодействия излучения с веществом и формирование первичных наноструктур**
- **Проявление наведенных наноструктур: трековые наноматериалы**
- **Радиационно-химическое сшивание макромолекул и получение полимерных наноматериалов**
- **Радиационно-химическая сборка: получение металлических наночастиц и металл-полимерных нанокомпозитов**
- **Перспективы радиационно-химических нанотехнологий**

По поводу некоторых заблуждений...

- Радиационная химия – раздел физической химии, изучающий химические реакции под действием ионизирующих излучений. «Обычные» виды излучений высоких энергий (ускоренные электроны, рентгеновские и γ -кванты) *взаимодействуют с электронной подсистемой вещества, и наведенная активность при этом, в принципе, невозможна.*
- Радиационно-химические процессы, несмотря на высокую энергию излучения, могут быть *селективными* («молекулярный скальпель» вместо «молекулярной дубинки»)
- Радиационное модифицирование материалов - динамично развивающаяся область технологии в десятках стран (*рост 7-10% в год, объем – десятки млрд долларов*)

Радиационная химия и нанотехнологии

Радиационная химия: химические превращения в веществе под действием электромагнитных и корпускулярных ионизирующих излучений (ИИ)

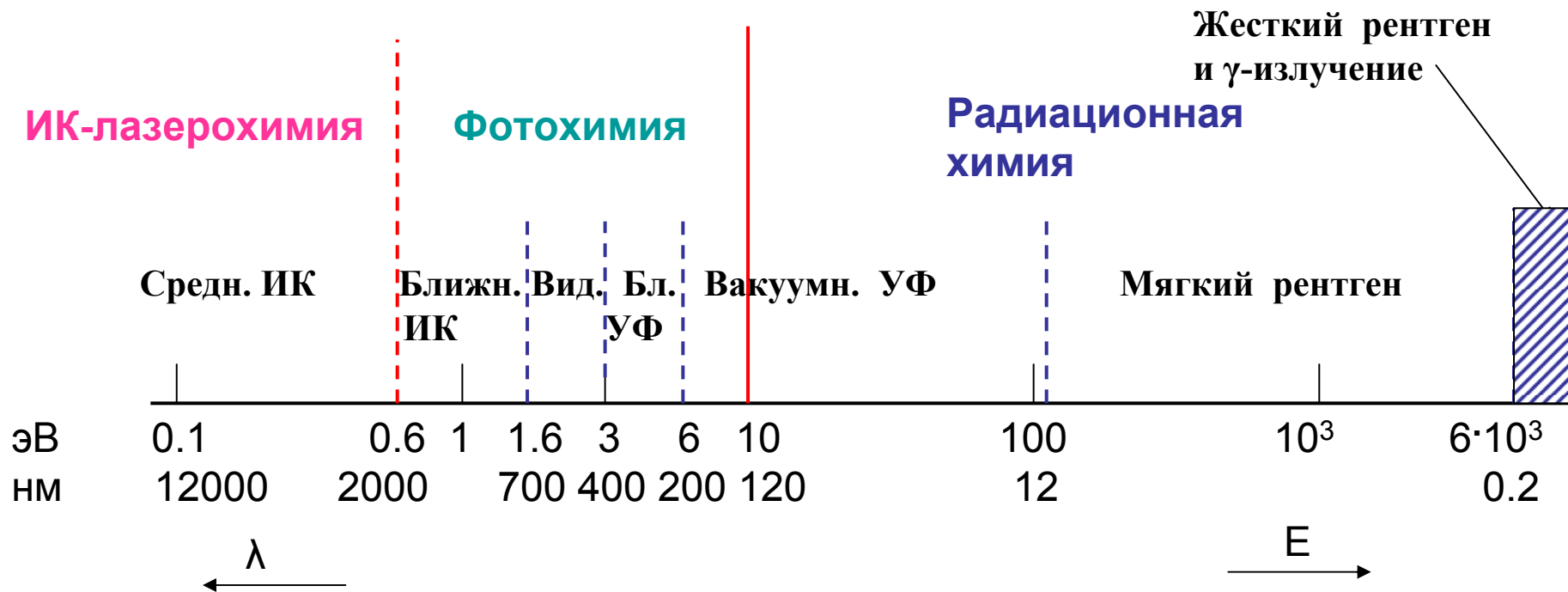
- *раздел химии высоких энергий*
- *год рождения: 1895 (В. К. Рентген)*

Фундаментальные нанотехнологические аспекты радиационной химии:

- *ИИ формирует («наводит») первичную наноструктуру в любой однородной конденсированной среде*
- *Ранние стадии радиационно-индуцированных процессов (термализация электронов, миграция дырки, перенос возбуждения) развиваются в нанометровой шкале*
- *ИИ дает возможность получать химически активные частицы – «кирпичики» для наносборки - в любых молекулярных средах без специальных реагентов*

Основы: физика; реализация – химические процессы; приложения – от электроники до биологии и медицины

Шкала электромагнитного излучения и место радиационной химии



IP ~ 10 эВ (6 -12 эВ)

Энергия химических связей – 2 – 5 эВ (1 эВ ≈ 23 ккал/моль)

Энергетический порог радиационной химии: $E > IP$ («красная граница»)

Практически в радиационной химии и технологиях используются излучения с $E = 10$ кэВ – 10 МэВ (до 100 – 200 МэВ для тяжелых ионов)

Физические основы радиационной химии

- Основные потери энергии высокоэнергетической частицы (фотона, иона, электрона) – на *ионизацию и электронное возбуждение молекул среды*
- Независимо от вида излучения, основная часть энергии (до 90%) передается вторичными электронами с $E < 100$ эВ (максимум распределения «действующего спектра» $\sim 30 - 70$ эВ) → *«киловольты» и «мегавольты» не имеют значения с точки зрения химии*
- В отличие от фотохимии, *первичное поглощение энергии в радиационной химии неизбежно* (все электроны можно считать «одинаковыми»)

Взаимодействие заряженных частиц с веществом

Основной механизм потерь энергии – неупругие соударения с электронами
(**ионизационные потери** – ионизация и возбуждение молекул среды)

- Н. Бор (нерелятивистский расчет):

$$-(dE / dx)_{ion} = \frac{4\pi z^2 e^4 N_e}{m_o V^2} \ln \frac{2m_o V^2}{I} \quad \begin{array}{l} m_o - \text{масса покоя электрона,} \\ e - \text{заряд электрона} \end{array}$$

Характеристики ионизирующей частицы: V – скорость, z – зарядовое число

Характеристики среды: N_e – объемная концентрация электронов $N_e = N_A \rho (Z/A)$
 N_A – число Авогадро, Z – ат. номер, A – ат. масса (обычно $Z/A \approx 0.5 \rightarrow N_e \sim \rho$)

I – средняя энергия «удаления электрона» (среднее геометрическое потенциалов ионизации и возбуждения молекул среды)

- $dE/dx \sim 1/V^2 \sim M/E$ (M – масса ионизирующей частицы)

- Х. Бете, Дж. Ашкин (с учетом релятивистских поправок):

$$-(dE / dx)_{ion} = \frac{4\pi z^2 e^4 N_e}{m_o V^2} \ln \left[\frac{2m_o V^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 \right] \quad \beta = V/c \text{ (} c \text{ – скорость света)}$$

- *случай «нерелятивистских» электронов ($E < 0.5$ МэВ):*

$$-(dE / dx)_{ion} = \frac{2\pi z^2 e^4 N_e}{m_o V^2} \ln \left[\frac{m_o V^2}{2I} \sqrt{\frac{e}{2}} \right]$$

Взаимодействие электромагнитного ионизирующего излучения с веществом

1. Фотоэффект: удаление связанного электрона

$$E_e = h\nu - E_{св.}$$

При $h\nu = 10 - 500$ кэВ:

Сечение в расчете на один атом среды $\tau_a \approx kZ^4/(h\nu)^3$ (Z – атомный номер)

Масс. коэф. поглощения $\tau/\rho \sim Z^3/(h\nu)^3$ (кроме H и очень тяжелых элементов)

(основной механизм при $h\nu < 30$ кэВ, для тяжелых элементов – до 150 кэВ)

2. Эффект Комптона: некогерентное рассеяние на «слабо связанном» электроном

$$E_e = h\nu - h\nu'$$

(ν, ν' – частоты падающего и рассеянного излучения)

Масс. коэф. поглощения σ/ρ практически не зависит от Z

(основной механизм при $h\nu = 150$ кэВ – 5 МэВ)

3. Эффект образования электрон-позитронных пар

$$E_e + E_p = h\nu - 2m_0c^2$$

Пороговая энергия образования пары: $h\nu \geq 2m_0c^2$ (1.02 МэВ)

Массовый коэф. поглощения $\kappa/\rho \sim Z^2/A \sim Z$

(основной механизм при $h\nu > 10$ МэВ – практически не используется в радиационной химии и технологиях)

Суммарно: $\mu/\rho = \tau/\rho + \sigma/\rho + \kappa/\rho$

Обобщение: линейная передача энергии

- Основная часть энергии передается вторичными электронами
- Линейная передача энергии (ЛПЭ, LET) – энергия, переданная среде на единицу длины «трека» ионизирующей частицы (для фотонов – вторичные электроны с соответствующей средней энергией)

$$\text{LET} = dE/dl \text{ (эВ/нм} \equiv \text{кэВ/мкм)}$$

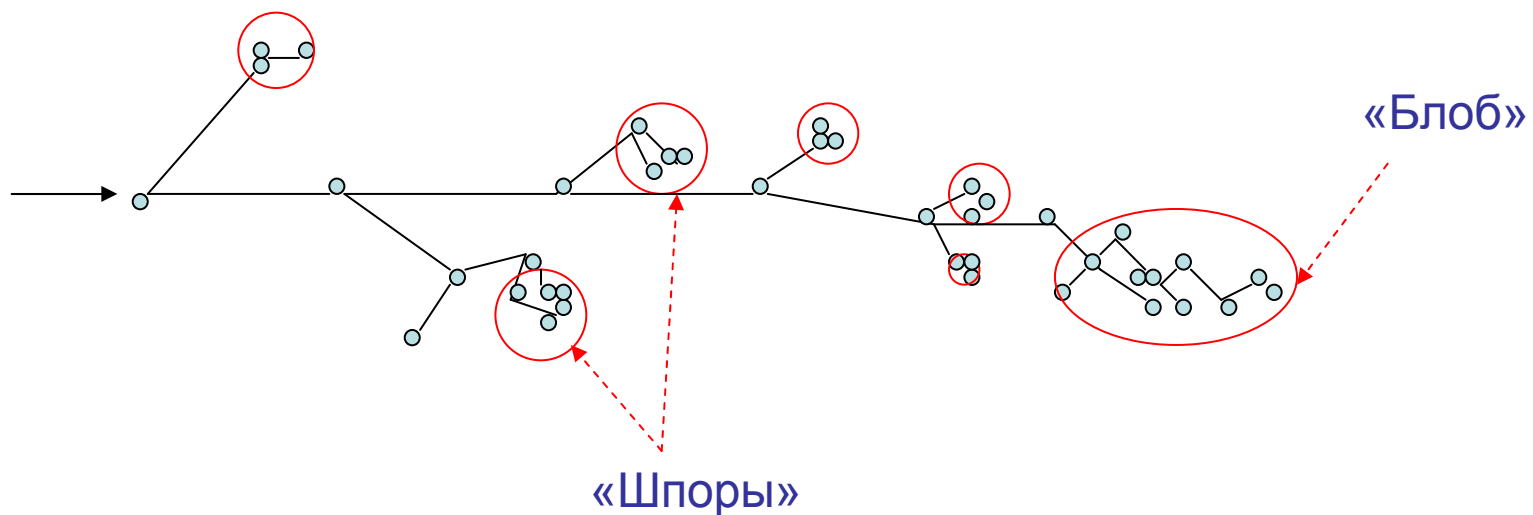
ЛПЭ (LET) - усредненная характеристика, т.к. $E = E(l)$

Электроны (1 МэВ), γ -кванты (1.25 МэВ): $\text{LET} \approx 0.2 \text{ эВ/нм}$
электроны (10 кэВ): $\text{LET} = 2.3 \text{ эВ/нм}$

Протоны (1 МэВ): $\text{LET} \approx 27 \text{ эВ/нм}$
(10 МэВ): $\text{LET} \approx 4.7 \text{ эВ/нм}$

Тяжелые многозарядные ионы: $\text{LET} > 1000 \text{ эВ/нм}$

Пространственное распределение первичных продуктов радиолиза. «Шпоры» и треки - 1.



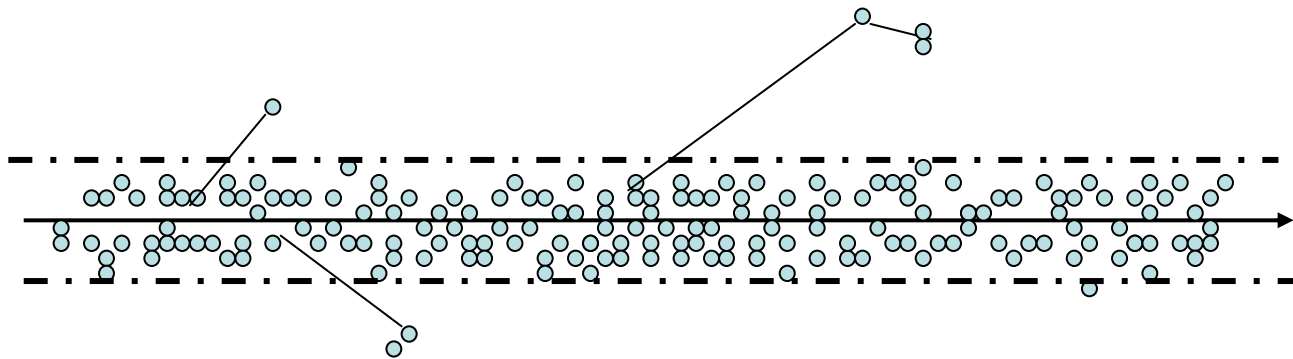
«Шпоры» ($r = 1 - 5$ нм, $d(s-s) \sim 100$ нм, $N = 2 - 5$ пар ионов)

«Блобы» ($r = 5 - 20$ нм, $N = 5 - 50$)

Трек ускоренного электрона ($E \sim 1$ МэВ) или γ -кванта (**LET $\sim 0,2$ эВ/нм**)
показана заключительная часть трека

Пространственное распределение первичных продуктов радиолиза. «Шпоры» и треки - 2.

Трек тяжелой заряженной частицы ($LET > 20$ эВ/нм)



Вдоль траектории частицы формируется цилиндрическая область сплошной ионизации («колонка из шпор» - плотный трек)

Диаметр трека растет с ростом LET

В любом случае для начальных концентраций первичных продуктов радиолиза $C_{лок.} \gg C_{ср.}$

Радиационно-индуцированные первичные наноструктуры: резюме

- ИИ создают («наводят») наноструктуры различной формы и размера в изначально однородной изотропной среде, независимо от химического состава
- Характер «картинки» определяется параметрами ИИ (в первом приближении – величиной ЛПЭ)
- Время жизни и возможности проявления первичных радиационно-индуцированных наноструктур зависят от свойств среды

Временная шкала радиационно-индуцированных процессов

1. «Физическая стадия»: ионизация и возбуждение, быстрые электронные процессы



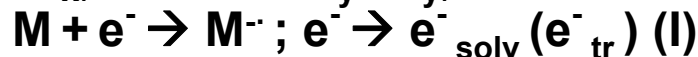
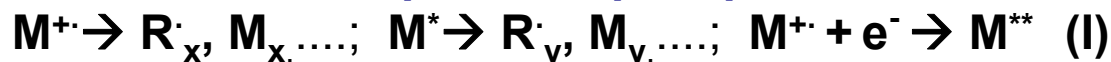
(в конденсированных средах 80 – 90% первичных актов – ионизация)

Ионизирующее излучение не приводит непосредственно к разрыву химических связей (работает только электронная подсистема)!

Предел: включение ядерной подсистемы молекул → «начало химии»

$$\tau \sim 10^{-14} \text{ с (10 фс)}$$

2. «Физико-химическая» («гетерогенная») стадия: реакции первичных частиц в условиях неоднородного распределения



Предел: диффузионное «размывание» трековых наноструктур

$$\text{жидкость} \rightarrow \tau = 10^{-13} - 10^{-7} \text{ с (I, II);}$$

$$\text{твердое тело и полимеры} \rightarrow \tau = 10^{-13} - 10^{-7} \text{ с (I); до } 10^8 \text{ с и более (II)}$$

3. «Химическая» («гомогенная») стадия: вторичные реакции «в объеме» - не специфичны для радиационной химии:



Эволюция первичных радиационно-индуцированных наноструктур

- **Жидкость:** диффузионное размывание шпор и треков в конкуренции с рекомбинацией и другими локальными химическими реакциями (*рекомбинационно-диффузионная модель*)

$$\frac{\partial C_i(r,t)}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - \sum k_{ij} C_i C_j$$

«время жизни» шпор в жидкой воде – 10 – 100 нс (до полной гомогенизации)
вероятность рекомбинации растет с ростом ЛПЭ

- **Полимеры и твердые молекулярные материалы:** «ступенчатая эволюция» первичных наноструктур

рекомбинация первичных ионов с электронами протекает в той же временной шкале (до 10 - 100 нс)

возможность «размывания» трековых структур за счет электронных процессов (миграция электрона и дырки)

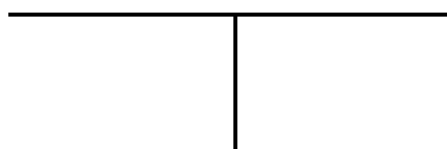
ступенчатая рекомбинация радикалов (зависимость от релаксационного спектра полимера)

продукты не диффундируют из шпоры (трека) – изменение микроструктуры материала → возникновение «образа» первичной наноструктуры (особенно, при больших ЛПЭ)

возможность локального разогрева для плотных трековых структур, возникновение механических напряжений, ударных волн

Структурные следствия радиационно-химических процессов в полимерах: сшивание и деструкция

Н-сшивание (поперечное)



Y-сшивание (концевое)



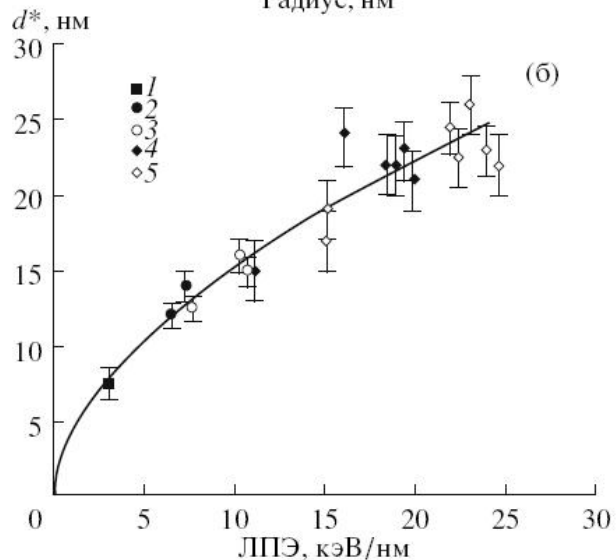
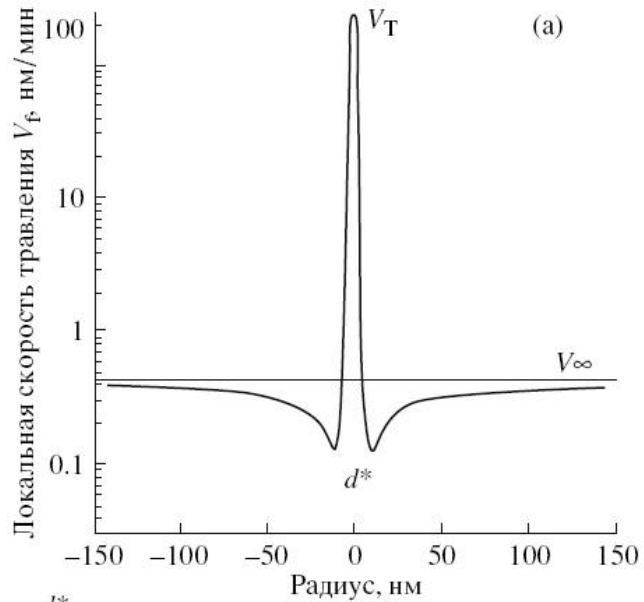
Деструкция

Сшивание – обычно результат рекомбинации макрорадикалов →
вероятность сшивания растет с ростом ЛПЭ

Растворимость повышается при деструкции и падает при сшивании

Для излучений с очень высокими значениями ЛПЭ в «сердцевине» трека
часто преобладает деструкция, на периферии - сшивание

Проявление трековых структур в полимерах: химическое травление



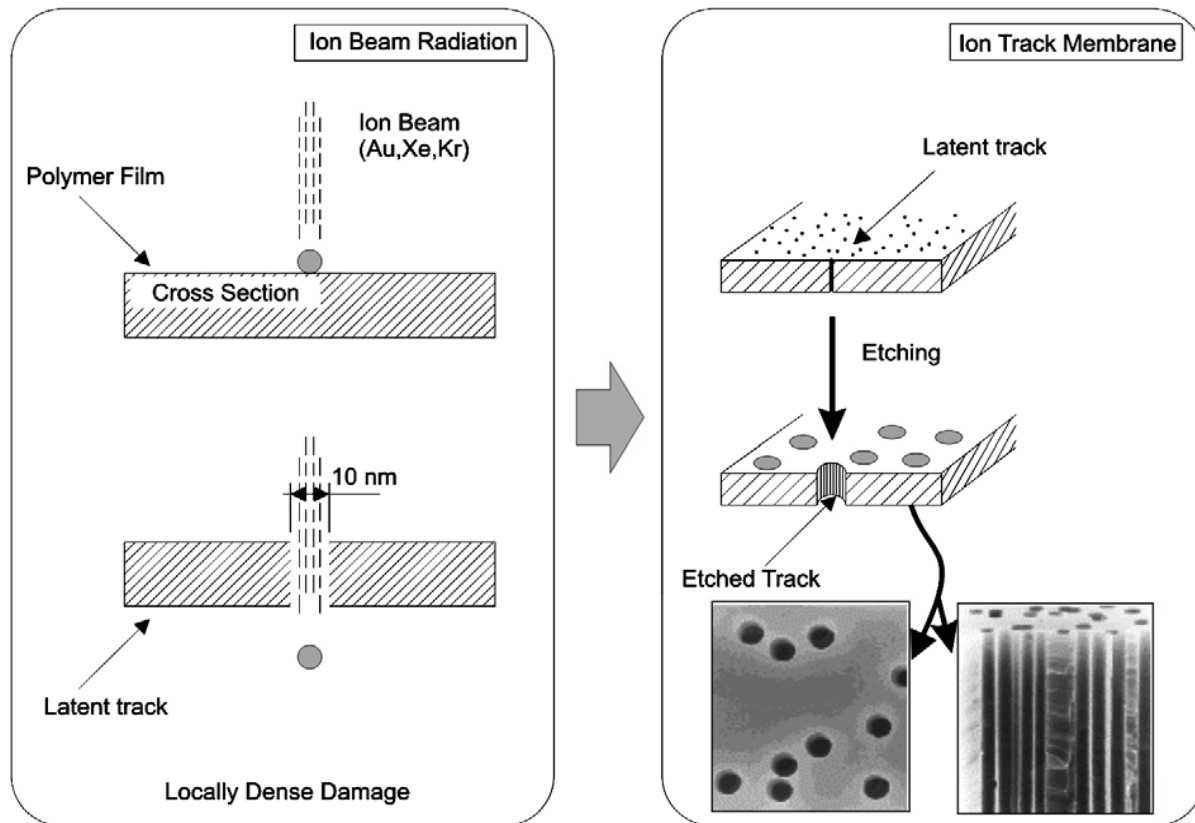
- Зависимость локальной скорости химического травления от расстояния от оси трека тяжелого иона в пленке ПЭТФ (а)
- Влияние величины ЛПЭ на характеристический диаметр трека (б) (граница соответствует максимальной плотности сшивания – минимальной растворимости)

- $d^* \sim (LET)^{0.5}$

[P.Yu. Apel et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.*, 1998, **146**, 468;

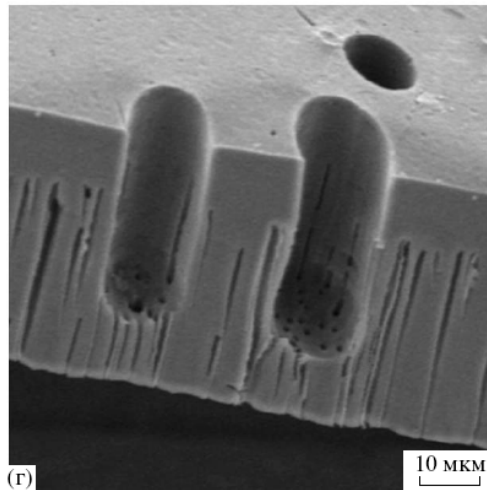
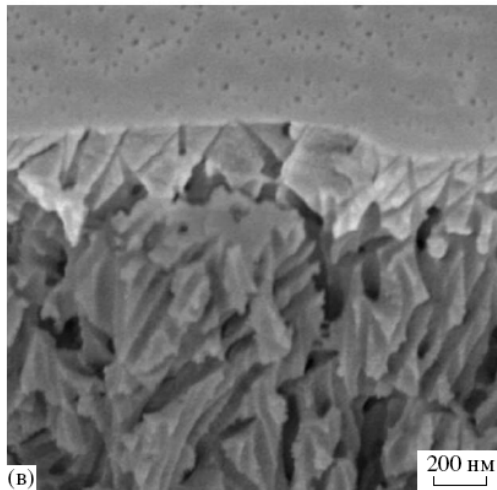
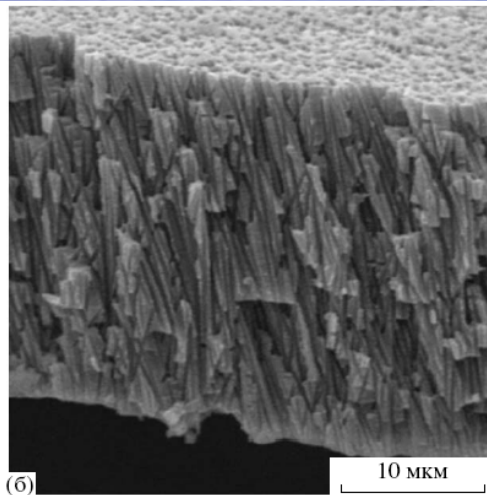
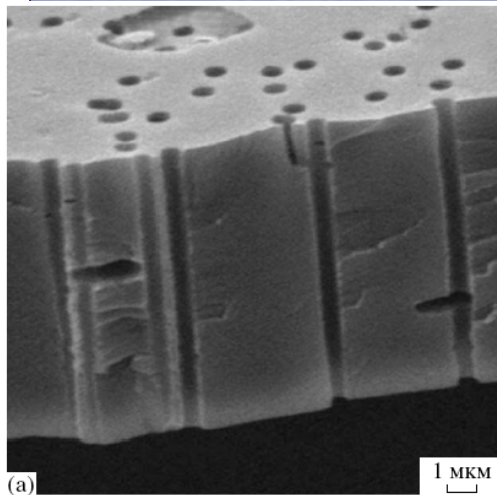
P.Yu. Apel et al., *Radiat. Meas.*, 1999, **31**, 51]

Получение нанопористых структур: трековые мембраны



- **Схема получения нанопористых трековых мембран с использованием ускоренных тяжелых ионов (from A.G. Chmielewski et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2007, **265**, 339).**
- **Используемые полимеры – ПЭТФ, поликарбонат, полипропилен, ПВДФ...**

Трековые мембраны: разнообразие возможностей



- Трековые мембраны различной структуры, (СЭМ-изображения)
 - (а)– мембрана с цилиндрическими параллельными каналами
 - (б) - микрофльтрационная ($d \sim 200$ нм)
 - (в) –асимметричная ультрафльтрационная
 - (г) – «колодцы» с пористым дном

[данные группы П.Ю. Апеля:
P.Yu. Apel et al., *Nucl. Instr. Meth Phys. Res. B*, 2003, **209**,329; *ibid*, 2003, **208**, 11]

возможность получения пор различной формы с $d = 10$ нм – 10 мкм
управление : 1) физические параметры (ЛПЭ, интенсивность); 2) режим травления; 3) химическая и фотохимическая обработка перед травлением

Применение трековых мембран

- **Ультрафильтрационная очистка плазмы крови (плазмаферез)**

(«Трекпор технолоджи». Дубна, при поддержке ГК «Роснано» - аппараты Гемофеникс с мембранными нанофильтрами)

Другие биомедицинские приложения

Культивация клеток

Изучение клеточной активности

Очистка деионизированной воды для микроэлектроники

Ультрафильтрация напитков

Аналитические приложения

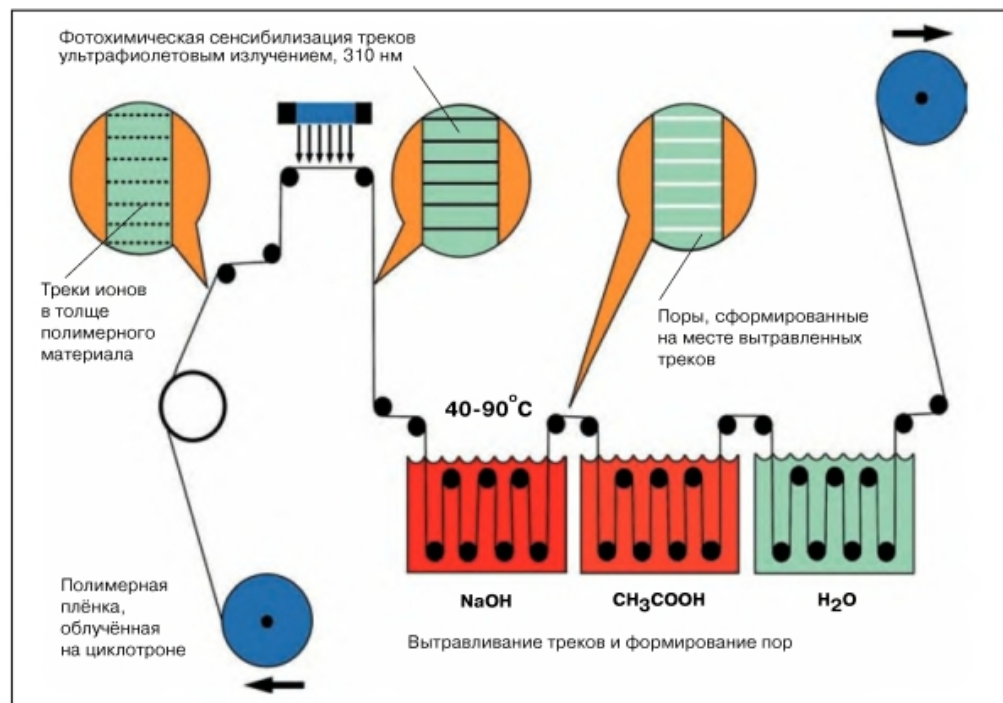


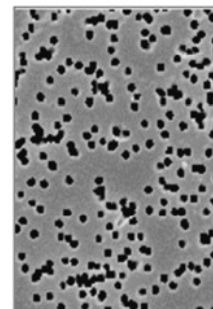
Схема технологической установки для получения трековых мембран для плазмафереза (ожидаемая производительность – до 1 млн м² мембранной плёнки в год)

Модифицирование и функционализация трековых мембран

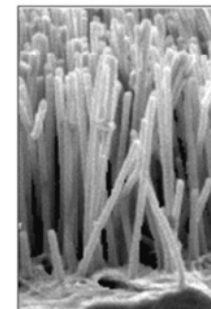
PET Ion Track Membrane

Diameter: 200 nm
Height: 12 μm

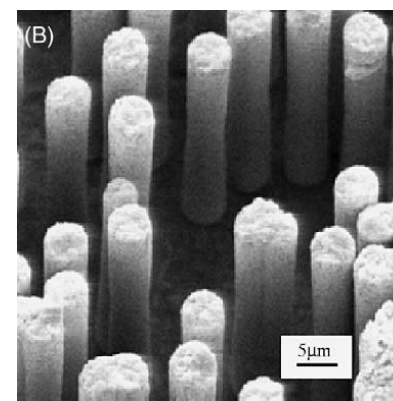
- **Трековые мембраны – «заготовки»:**
 - шаблоны для нанопроводов (электроосаждение металлов, каталитическое осаждение)
 - прекурсоры функциональных мембран (полимеризация функциональных мономеров в нанопорах)
 - получение smart materials, («сенсорные» полимерные гели в порах трековых мембран)



Ion Track Membrane

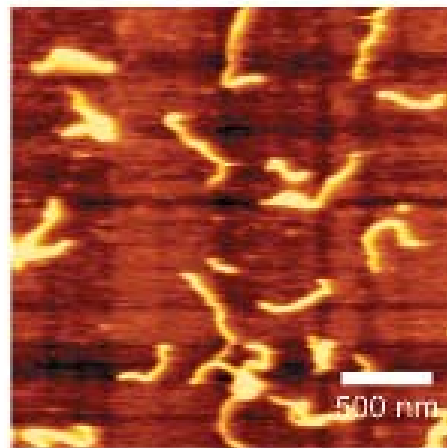
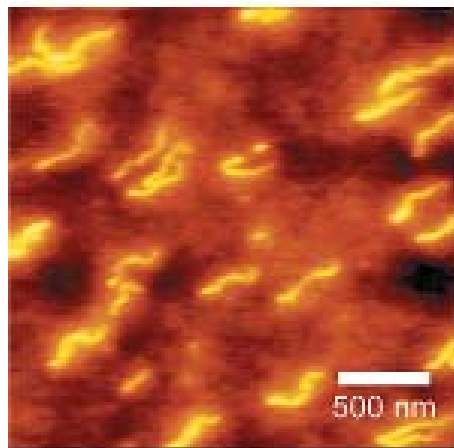


Copper Wires



Медные нано- (вверху) и микро-(внизу) проволоки, сформированные в каналах трековых мембран (A.G. Chmielewski et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2007, **265**, 339; P.Yu. Apel et al., *Nucl. Instr. Meth Phys. Res. B*, 2003, **208**, 11)

Получение «нанонитей» при действии излучений с высокой ЛПЭ на карбосилановые полимеры



- Данные АСМ: кремний-углеродные «нанонити», полученные путем сверхплотного сшивания поликарбосилана и смеси поликарбосилан – поливинилсилан на границе треков высокоэнергетических тяжелых ионов (при $^{129}\text{Xe}^{23+}$). После облучения несшитые полимеры удалены растворением
 - $d = f(\text{LET})$
- (from S.Tsukuda et al., *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 3407)

Формирование вторичных радиационно-индуцированных наноструктур в полимерах

Вторичные радиационно-индуцированные наноструктуры могут возникать в результате рекомбинации макрорадикалов **«в объеме»** (некоррелированные по образованию пары), если образуется «сетка» с ячейками нанометрового размера

Основные практически важные случаи:

- плотное поверхностное сшивание для ИИ с высокой ЛПЭ и высокой интенсивностью («перекрывание треков» в поверхностном слое) → образование структур с высокой поверхностной микротвердостью
- локально неоднородное (селективное) сшивание – дефектные области, границы доменов
- формирование гидрогелей различной топологии при сшивании макромолекул в растворах

Получение микрогелей и наногелей радиационно-химическим способом

Межмолекулярное сшивание (высокие концентрации полимера, низкие мощности дозы)

Гомогенная кинетика рекомбинации:

$$1/C(t) - 1/C_0 = kt$$

- Макрогели: (“wall-to-wall”) - полностью нерастворимые образцы (образуются при $D > D_g$, D_g – доза гелеобразования, в среднем 1 сшивка на макромолекулу)
- Микрогели: при $D < D_g$

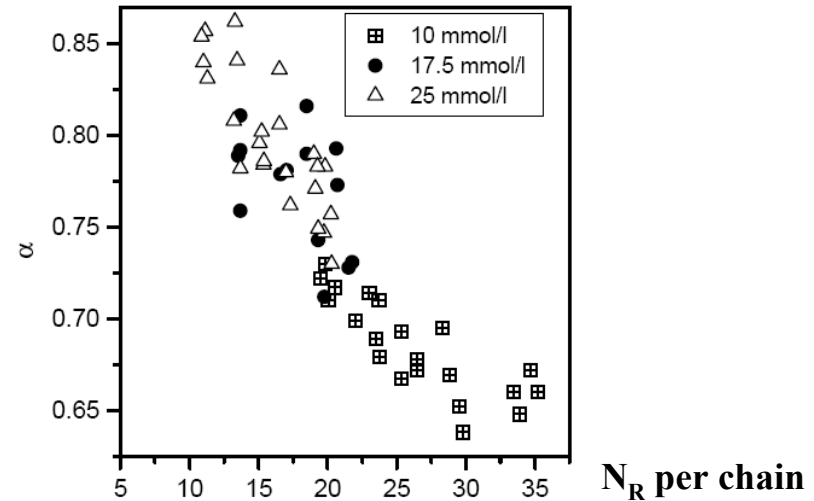
Внутримолекулярное сшивание (низкие концентрации полимера, высокие мощности дозы) → наногели

Негомогенная кинетика [формализм $k(t)$]:

$$k(t) = Bt^{\alpha-1} \text{ (A.Plonka, 1991)}$$

$$1/C(t) - 1/C_0 = Bt^{\alpha}/\alpha$$

Преимущества: безреагентный метод (особенно важно для медицинских целей)



Импульсный радиолиз растворов акриловой кислоты: изменение кинетического режима (P. Ulanski et al., *Radiat. Phys. Chem.*, 2002, **63**, 533)

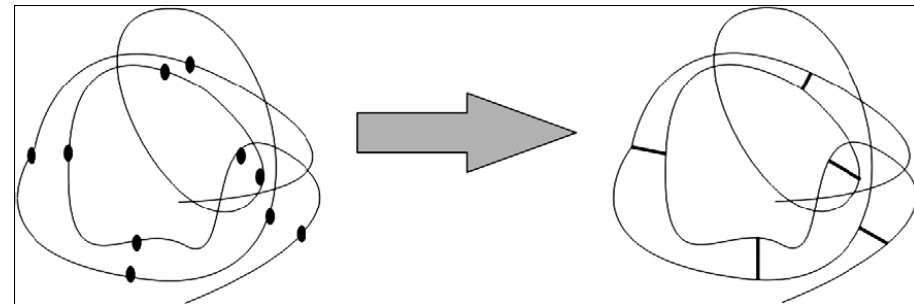
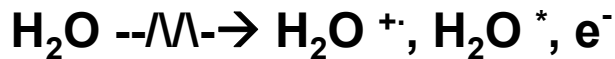


Схема образования наногелей при высокой мощности дозы (from A.G. Chmielewski et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2007, **265**, 339)

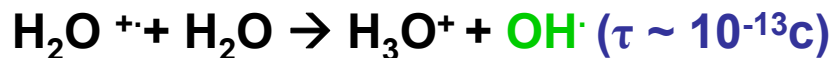
Радиационно-химическая сборка наноструктур в растворах: химия без реагентов ?

- **Восстановление ионов металлов → формирование металлических наночастиц**
- **Окислительные процессы, формирующие кластеры и наночастицы**
- **Преимущества:**
 - генерация эффективных восстановителей и окислителей (ионы, радикалы) в объеме раствора
 - чистота материала
 - контроль: возможность «on/off switching»
 - возможность контроля размера, формы и распределения путем настройки «параметров» процесса

Механизм радиолиза воды



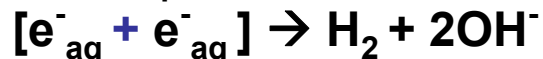
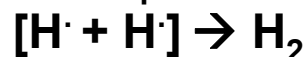
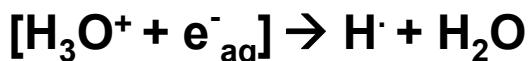
«Сверхбыстрые» реакции (процессы в субпикосекундном диапазоне)



«Начальные» радиационно-химические выходы, частиц /100 эВ (~ 10⁻¹² с):

$$G(\text{e}_{\text{aq}}^-) \sim 4.8; G(\text{OH}^\cdot) \sim 5.6; G(\text{H}^\cdot) \sim 0.6$$

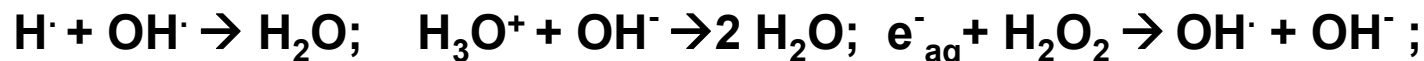
Реакции в «шпорах» ($\tau \sim 10^{-12} - 10^{-7}\text{с}$):



Радиационно-химические выходы по завершении реакций в «шпорах» (~ 10⁻⁷с):

$$G(\text{e}_{\text{aq}}^-) = 2.8; G(\text{OH}^\cdot) = 2.9; G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.75; G(\text{H}^\cdot) = 0.6; G(\text{H}_2) = 0.45$$

Дополнительные реакции в «объеме» ($\tau > 10^{-7}\text{с}$):



Радиационно-химическое восстановление ионов металлов в водных растворах

- e^-_{aq} – уникальный химический реагент, чистый и очень эффективный восстановитель ($E^0 = -2.9 \text{ В}$)

- $e^-_{aq} + M^{n+} \rightarrow M^{(n-1)+}$ ($k \geq k_{diff}$)



для различных комплексов $k = (0.5 - 4.0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$



Радикал $OH\cdot$ – сильный окислитель ($E^0 = 2.3 - 2.7 \text{ В}$, при разл. pH)



Превращение окислителя в восстановитель



Формирование кластеров и наночастиц при радиационно-химическом восстановлении ионов металлов в водных растворах

J. Belloni (Orsay), Б.Г. Ершов (ИФХЭ), Т. Mukherjee (BARC):



Проблемы:

Необходимость стабилизации наночастиц (полиэлектролиты, напр., полифосфаты, полиакриловая кислота)

Формирование пленки («сухой остаток»)

Ограничение разбавленными растворами

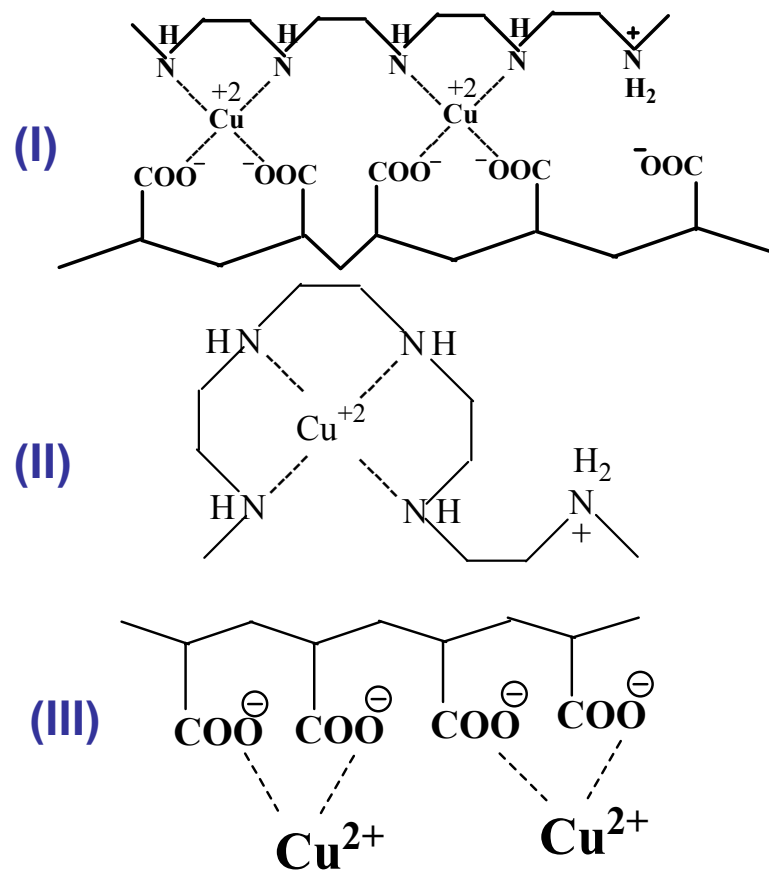
Наличие индукционного периода

Тройные полимер-металлические комплексы: прекурсоры для получения нанокомпозитов

ТРОЙНЫЕ ПОЛИМЕР- МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ :

- могут содержать относительно большие количества ионов металлов
- концентрацию ионов легко варьировать
- образуют нерастворимые, ограниченно набухающие в воде и водно-органических средах пленки.

Реакционная среда, которая в последующем может служить стабилизирующей металлические наночастицы матрицей.



Варианты лигандного окружения Cu^{2+} в комплексах ПАК/ПЭИ/ Cu^{2+}

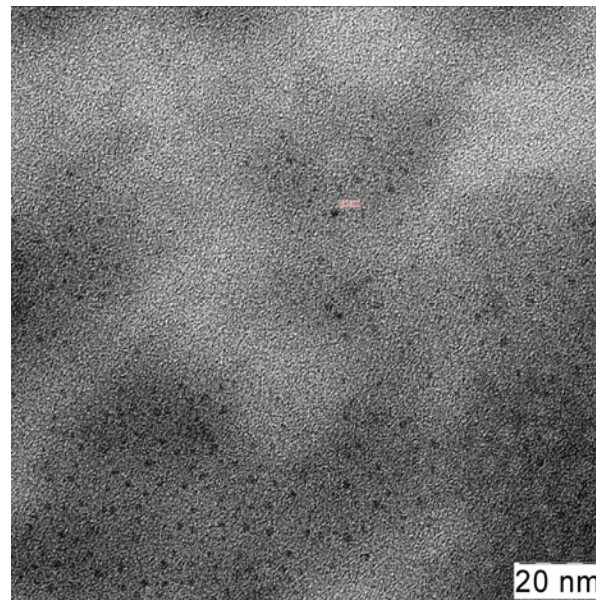
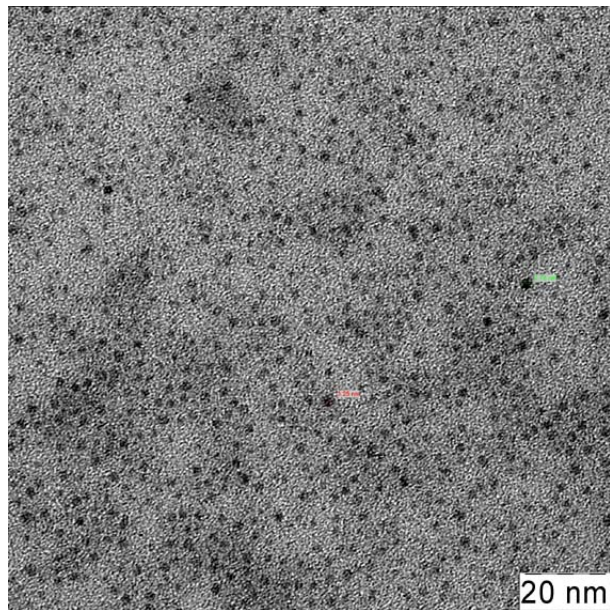
Интерполиэлектролитные комплексы – «контейнеры» для ионов металлов в полимерных матрицах

Катион	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	Ag ⁺	Pd ²⁺
C _{max} , масс. %	27	20	20	6	22	3

Условия : облучение набухших пленок комплексов различного состава в водно-спиртовой (10% этанола) среде в аргоновой атмосфере гамма-, рентгеновским или электронным излучением

Потенциальные области применения нанокompозитов:
катализ, оптические материалы, сенсоры, магнитные материалы

Образование наночастиц при радиационно-химическом восстановлении ионов в тройных комплексах (гамма-облучение): данные ПЭМ

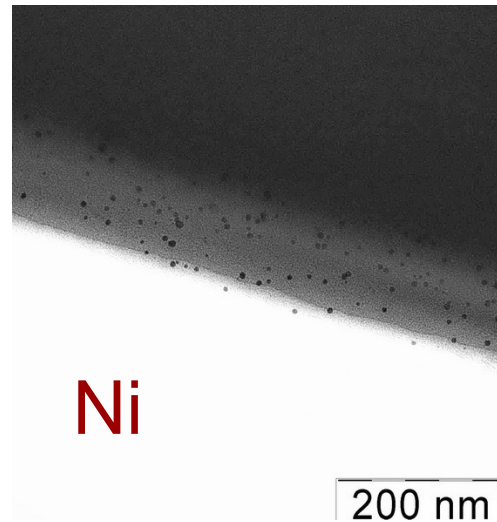
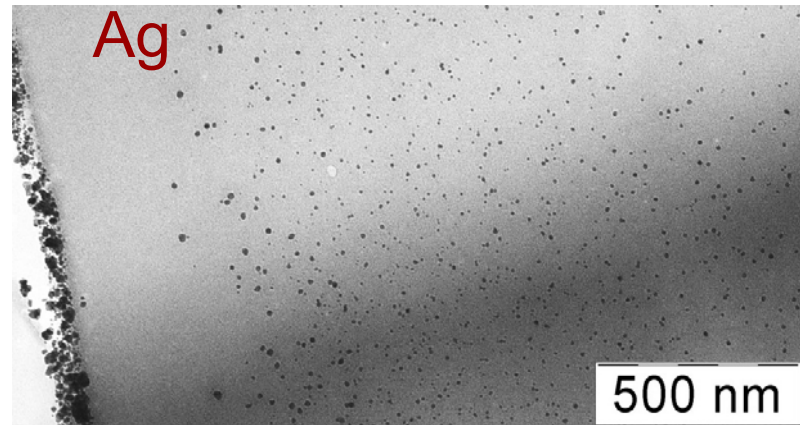
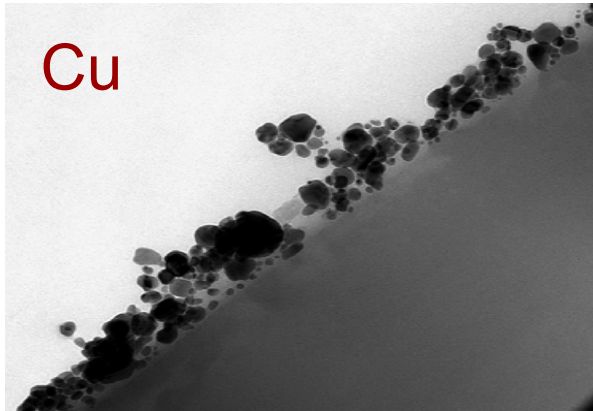


- Наночастицы меди (слева) и никеля (справа) в облученных пленках интерполиэлектrolитных комплексов (данные ПЭМ)
- Радиационно-химическое восстановление (**в отличие от химического**) дает наночастицы с размером 2 – 5 нм и достаточно узким распределением по размеру
- (A.A. Zezin et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2007, **265**, 334)

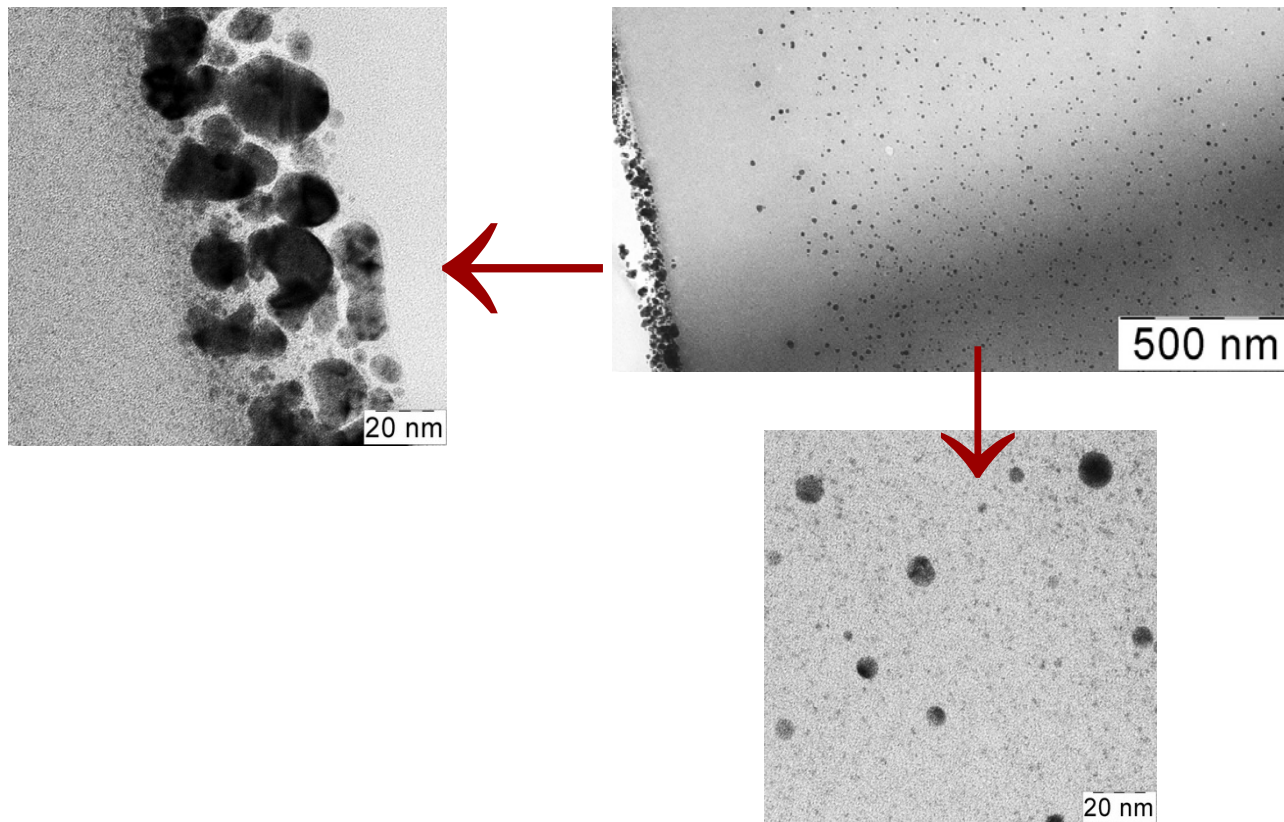
Восстановление под действием рентгеновского излучения

- Основной механизм поглощения фотонов с фотонами энергией ~ 30 кэВ – фотоэффект (для гамма-излучения – эффект Комптона)
- Сечение фотоэффекта на атом $\sim Z^4 / (h\nu)^3$ (массовый коэффициент поглощения $\sim Z^3$)
- Ожидаемые следствия:
 - высокие локальные мощности дозы и стационарные концентрации восстанавливающих частиц
 - резкое увеличение скорости восстановления с ростом содержания ионов металла

Распределение металлических наночастиц в нанокompозитах, полученных с использованием рентгеновского облучения

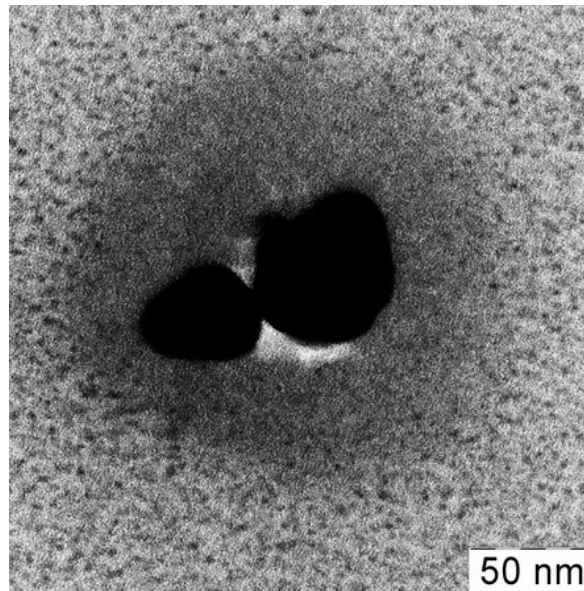
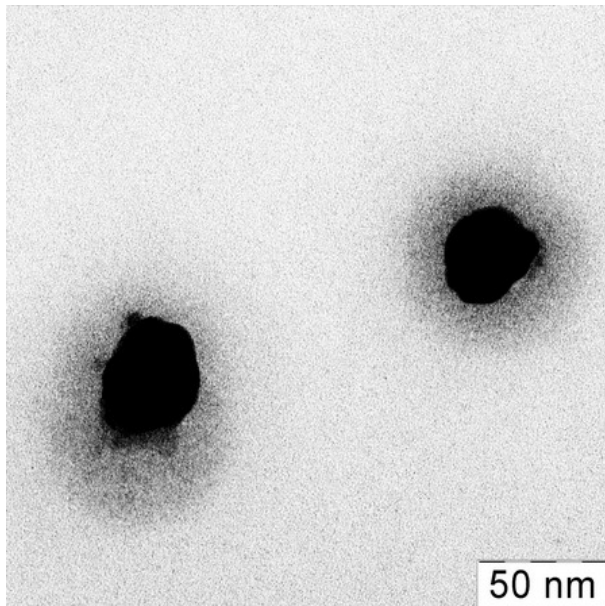


Формирование наночастиц при рентгеновском облучении: ПАК-ПЭИ- Ag^+



образование малых кластеров происходит за счет активных частиц с высокими восстановительными потенциалами (e^-_{aq})
рост наночастиц обеспечивают стабильные продукты радиолиза (CH_3CHO)

Металлические наночастицы – «концентраторы» радиационно-химических процессов при рентгеновском облучении



Атом	μ/ρ cm ² /g
Ag	36.1
Cu	9.4
Si	5.3
F	1.4
C	0.06
N	0.10
O	0.16

Радиационная химия и нанотехнологии: проблемы и перспективы

- **На пороге коммерциализации:**

- материалы для основе трековых мембран различного назначения
- радиационно-сшитые полимерные гидрогели для медицинских приложений

- **Технологические перспективы:**

- сорбенты
- функциональные мембраны с радиационно-химической прививкой
- металл-полимерные нанокомпозиты

- **Направления поиска:**

- фиксация разнообразных трековых структур
- радиационно-химические аспекты нанолитографии с использованием экстремального ВУФ, рентгеновского и электронного излучения
- селективные и дальнедействующие эффекты в радиационной химии организованных систем («наноскальпель»)