

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И
ЭЛЕКТРОХИМИИ им. А.Н. ФРУМКИНА**

Сборник тезисов

**КОНФЕРЕНЦИИ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
СЕКЦИИ УЧЕНОГО СОВЕТА
ИФХЭ РАН**

**«Физикохимия нано- и
супрамолекулярных
систем – 2007»**

**29 ноября 2007 года
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский просп., 31**

Москва 2007

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

Секция физикохимии нано- и супрамолекулярных систем

Ученого совета ИФХЭ РАН

Совет молодых ученых ИФХЭ РАН

Научно-образовательный центр ИФХЭ РАН

Редколлегия журнала

«Физикохимия Поверхности и Защита Материалов»

Конференция проводится при поддержке Дирекции ИФХЭ РАН

ОРГКОМИТЕТ

Председатель Оргкомитета – академик РАН А.Ю.Цивадзе

Заместители Председателя:

А.Е. Чалых, В.И. Ролдугин

Ученый секретарь – В.А.Котенев

Члены Оргкомитета – члены Секции физикохимии нано- и супрамолекулярных систем, Совета молодых ученых ИФХЭ РАН, Научно-образовательного центра ИФХЭ РАН

ПУБЛИКАЦИИ

Избранные статьи по материалам конференции опубликованы в ВАКовском русско-англоязычном журнале «Физикохимия Поверхности и Защита Материалов», переводная версия - «Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces»

Настоящие тезисы конференции размещены на сайте <http://www.m-protect.ru>

Ответственный за выпуск:

доктор химических наук В.А. Котенев

ПРОГРАММА			
№	Докладчик	Название доклада	Стр.
1	<i>Киселев Глеб Александрович,</i> м.н.с. к.ф.м.н. (лаб. О.И.Виноградовой)	Система измерения силовых напряжений в тонких пленках с помощью микроантислеверных преобразователей Премия им. В.А.Кистяковского	5
2	<i>Перелыгина Ольга Михайловна,</i> м.н.с. (лаб. А.В.Ванникова)	Электролюминесценция полианилина в присутствии органических молекулярных кристаллов Премия им. М.М.Дубинина	6
3	<i>Исакова Александра Александровна,</i> асп. (лаб. А.В.Ванникова)	Электрохимический синтез и спектроскопические свойства наноструктурированных полианилиновых слоев в присутствии полиамидо-сульфокислот различного строения 1 место	7
4	<i>Долотов Сергей Владимирович,</i> асп. (лаб. В.И.Ролдугина)	Моделирование спектров ЭПР агрегатов металлических наночастиц 2 место	8
5	<i>Бирин Кирилл Петрович,</i> м.н.с. (лаб. акад.А.Ю.Цивадзе)	Синтез и свойства гомо- и гетеролептических комплексов лантанидов с тетрапиррольными лигандами 2 место	9
6	<i>Логачева Надежда Михайловна,</i> асп. (лаб. акад.А.Ю.Цивадзе)	Бензо-15-краун-5-замещенные фталоцианины и терпиридины. Синтез комплексов с d- и f-элементами и изучение супрамолекулярной организации 3 место	10
7	<i>Тюрин Денис Николаевич,</i> асп. (лаб. Акад. А.Ю.Цивадзе)	Распознавание образов в микроскопии металлоксидных наноструктур с использованием нейросетевых алгоритмов 3 место	11
8	<i>Яцук Юлия Петровна,</i> асп. (лаб. акад.А.Ю.Цивадзе)	Супрамолекулярные биспорфириновые клетки	12
9	<i>Свистунов Юрий Сергеевич,</i> инж. (лаб. Н.Б.Урьева)	Обнаружение эффекта роста вязкости структуры нанодисперсных систем при сдвиговом деформировании со сверхнизкими скоростями	13
10	<i>Румянцева Татьяна Борисовна,</i> ст. лаб-иссл-тель (лаб. В.М.Рудого)	Конструирование двумерных ансамблей наночастиц золота с контролируемой плотностью упаковки	14
11	<i>Верещагина Олеся Федоровна,</i> асп. (лаб. В.М.Рудого)	Формирование коллоидных пленок золота на поверхности стеклообразного полимера и исследование их оптических и электрических свойств	15

12	<i>Филиппенко Мария Александровна</i> , ст. лаб.-исследователь (лаб. В.М.Рудого)	Синтез и оптические свойства наноструктур «ядро/оболочка»	16
13	<i>Зубарева Ольга Валентиновна</i> м.н.с. (лаб. акад.А.Ю.Цивадзе)	Синтез и спектроскопическое исследование краунфталоцианинатов диспрозия(III) и иттрия(III)	17
14	<i>Горшкова Ольга Владимировна</i> , асп. (лаб. А.Е.Чалых)	Исследование фрактальных характеристик для систем, наполненных техническим углеродом	18
15	<i>Турьгин Дмитрий Сергеевич</i> , м.н.с. (лаб.В.В.Арсланова)	Формирование бислоев нуклеотидов на бис-(Zn ²⁺ -циклических) темплатах	19
16	<i>Терехин Владимир Владимирович</i> , инж-иссл-тель (лаб..В.М.Рудого)	Фрактальная структура нанодеформированной поверхности стеклообразного полимера	20
17	<i>Меньшиков Евгений Александрович</i> , ст.лаб.иссл-ль (лаб.О.И.Виноградовой)	Анализ структуры пленок блок-сополимеров методом атомно-силовой микроскопии	21
18	<i>Полозков Ким Александрович</i> , асп. (лаб. А.Е.Чалых)	Структурно – морфологические исследования деформации поливинилхлорида	22
19	<i>Колесов Дмитрий Валерьевич</i> , ст лаб- иссл-тель, (лаб.О.И.Виноградовой)	Изучение связывания к-карргинана с ПАВ методами АСМ	23
20	<i>Дорохов Андрей Викторович</i> инж. (лаб. акад.А.Ю.Цивадзе)	Поиск путей получения соединений - источников водорода на основе комплексов борводородов и боргидридов щелочных металлов с макроциклическими лигандами	24
21	<i>Будылин Никита Юрьевич</i> асп. (лаб. А.Е.Чалых)	Релаксационные и реологические характеристики сополимеров этилена и винилацетата	25
22	<i>Масанов Алексей Юрьевич</i> , ст.лаб.-иссл-тель (лаб. акад.А.Ю.Цивадзе)	Образование соединений натриевых солей с дибензо-18-краун-6 в растворах	26
23	<i>Н.Ю. Буданова</i> , (лаб. В.Ф.Перетрухина)	Аналитический контроль процесса растворения карбида урана	27
24	<i>И.Г. Протасов</i> (лаб. А.Ю.Чалых)	Диаграммы фазового состояния систем акриловый сополимер- низкомолекулярные эфирамиды	28

СИСТЕМА ИЗМЕРЕНИЯ СИЛОВЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ С ПОМОЩЬЮ МИКРОКАНТИЛЕВЕРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ¹

Г.А. Киселев, П.В. Горелкин, И.В. Яминский, О.И. Виноградова

*Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН
119071, Москва, В-71, Ленинский просп., 31
ООО «Академия биосенсоров»
e-mail: kiselev@mail.genebee.msu.ru*

В последние годы исследование наносистем стало одним из приоритетных и финансируемых направлений в науке, в результате чего возникла необходимость в создании высокоточного оборудования для исследования процессов, происходящих в тонкопленочных супрамолекулярных структурах.

Современные микрометрические системы функционирующие на базе атомно-силового микроскопа позволяют определять изменение поверхностного натяжения сверхтонких пленок с разрешением до 10^{-5} Н/м, нанесенных на твердую поверхность механического датчика (кантилевера), которым является биморфная гибкая микроконсоль.

При внешнем воздействии на слой молекулярных рецепторов, помещенных на одну из поверхностей микроконсоли, происходит изгиб кантилевера. Величина изгиба, в свою очередь, зависит от типа молекул, которыми модифицирован датчик.

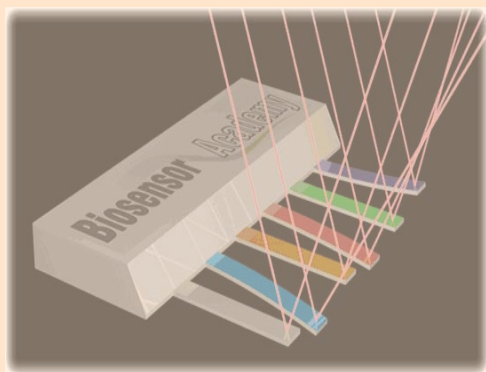


Рис. 1. Массив кантилеверов с разными рецепторными слоями

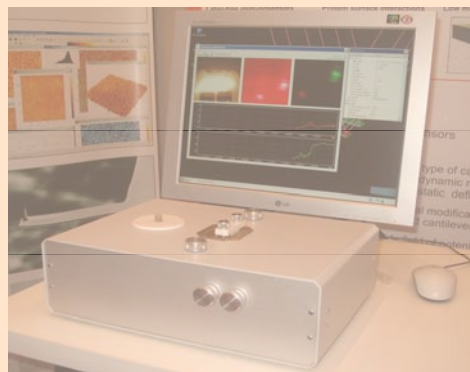


Рис. 2. Мультикантилеверная система "Атомные весы Биоскан".

Массив кантилеверов, модифицированных разными веществами, представляет собой подобие рецептора человеческого носа (Рис. 1.), который способен определять тип внешнего химического воздействия по гистограмме откликов отдельных датчиков. В настоящем докладе описывается прибор разработанный на многокантилеверной платформе, который на своей основе позволяет создавать высокочувствительные химические *label-free* сенсоры с возможностью многофакторного анализа (Рис. 2.). Также приводятся конкретные практические примеры применения.

¹ Киселев Г.А, Кудринский П.В., Яминский И.В., Виноградова О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2008, Том 44, N 6

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИАНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ²

**Е.И. Мальцев, Д.А. Лыпенко, В.Ф. Иванов, О.Л. Грибкова,
О.М. Перельгина, Б.И. Шапиро, А.В. Ванников**

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Ленинский проспект 31
e-mail: dremeself@gmail.com*

Одним из важных направлений в создании новых высокомолекулярных структур с электролюминесцентными свойствами является исследование электроактивных полимерных композитов (ПК), содержащих особый тип органических наноразмерных молекулярных кристаллов с полупроводниковыми свойствами, известных как J-агрегаты [1-2]. Такие ПК обладают рядом важных преимуществ по сравнению с полимерными системами, допированными низкомолекулярными люминофорами [3]. Нами получены и подробно исследованы новые электролюминесцентные структуры на основе полианилина (ПА), содержащие в качестве электроактивной нанофазы J-агрегаты цианиновых красителей. Использовался ПА, полученный методом матричного синтеза. Установлено, что нанофаза J-агрегатов, обладая собственной эффективной электронно-дырочной проводимостью и являясь электролюминофором, кардинально влияет на светоизлучающие свойства полимерной матрицы. Экспериментально получен спектр электролюминесценции ПА в синей области спектра с максимумом при 400 нм. Таким образом, ПА, не обладающий сам по себе электролюминесценцией, становится электролюминофором в присутствии J-агрегатов. Установлено строение агрегатов. Обсуждается механизм электролюминесценции нанокompозитов состава ПА/J-агрегаты [4-5].

Литература

1. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Шапиро Б.И., Milburn G.H.W., Wright J., Брусенцева М.А., Берендяев В.И., Котов Б.В., Ванников А.В. // Высокомолек. соед. 2000. Т. 42. №2. С. 299
2. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Shapiro B.I., Bobinkin V.V., Tameev A.R., Kirillov C.V., Schoo H.F.M. and Vannikov A.V. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 16. P. 3088.
3. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л., Шапиро Б.И., Брусенцева М.А., Берендяев В.И., Сосновыи М.А., Ванников А.В. // Высокомолек. соед. 2006. Т. 48. № 1. С. 74
4. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Брусенцева М.А., Сосновыи М.А., Тамеев А.Р., Перельгина О.М., Шапиро Б.И., Ванников А.В. //Сборник тезисов докладов симпозиума «Нанофотоника». Черноголовка, 2007. С. 119
5. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Брусенцева М.А., Сосновыи М.А., Тамеев А.Р., Перельгина О.М., Шапиро Б.И., Ванников А.В. //Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 2007. Т.2. С.383

² Е.И. Мальцев, Д.А. Лыпенко, В.Ф. Иванов, О.Л. Грибкова, О.М. Перельгина, Б.И. Шапиро, А.В. Ванников // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2008, Том 44, N 5

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОВЫХ СЛОЕВ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАМИДОСУЛЬФОКИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ³

А.А. Исакова, А.А. Некрасов, О.Л. Грибкова, В.Ф. Иванов, А.В. Ванников

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail:secp@elchem.ac.ru*

Полианилин (ПАНи) относится к наиболее перспективным проводящим полимерам. Одним из классических способов его получения является электрохимическая полимеризация анилина в кислой среде. Нами исследована электрохимическая полимеризация анилина в присутствии полиамидосульфокислот с различной жесткостью полимерного остова. Исследован процесс формирования наноструктурированных полианилиновых слоев, их спектральные, электрохимические и морфологические свойства.

Установлено, что на начальной стадии зародышеобразования кинетика процесса зависит от концентрации протонов и анилина, а наноструктура ПАНи зависит от жесткости матричного полианиона. Показано, что ускорение процесса полимеризации связано с предварительной ассоциацией анилина вдоль макромолекулы полимерной кислоты и заготовкой полианилиновых кластеров вблизи электрода. Установлено, что природа поликислоты влияет на структуру электрохимически полученных интерполимерных комплексов ПАНи. Использование поликислот с жесткой конформацией полимерного остова приводит к формированию разветвленной структуры интерполимерного комплекса. Применение полужестких матриц приводит к формированию двух типов комплексов: двухнитевого, характерного для гибкоцепной матричной кислоты, и разветвленного.

Показано, что комплексы с жесткоцепными кислотами демонстрируют сильное поглощение в ИК-области, что свидетельствует о высокой концентрации свободных носителей заряда. Это может расширить область их практического применения в качестве инжектирующих слоев в электролюминесцентных устройствах, светофильтрах, сенсорных датчиков и т.д..

Работа выполнена при поддержке гранта ISTC (Project № 3718).

³ А.А. Исакова, О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов, В.Ф. Иванов, В.А.Тверской, А.В. Ванников // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2008, Том 44, N 6

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР АГРЕГАТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ⁴

С.В. Долотов, В.И. Ролдугин

*Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: sergejdolotov@mail.ru*

Исследование электронных свойств наночастиц представляет большой научный и практический интерес. Он объясняется и необычным поведением электронной подсистемы при переходе к нанометровым размерам частиц, и возможными применениями наночастиц в электронных устройствах различного назначения. Одним из основных методов изучения электронных подсистем является метод ЭПР.

В проведённых ранее исследованиях изучалось влияние размера, фрактальной размерности и ширины распределения частиц по размерам трёхмерных агрегатов моно- и полидисперсных наночастиц на их спектры ЭПР. В данной работе исследуются закономерности изменения спектров ЭПР двумерных фрактальных агрегатов металлических наночастиц. Для удобства изучения расчёты проводились только для двумерных агрегатов монодисперсных частиц, т. к. полидисперсность сильно затрудняет [1] изучение влияния на спектр ЭПР таких факторов, как размер агрегата или его фрактальная размерность.

При расчёте спектров ЭПР учитывалось только наиболее существенное диполь-дипольное взаимодействие спинов электронов, принадлежащим разным частицам. В результате были получены алгоритмы для расчёта спектров электронного парамагнитного резонанса двумерных агрегатов наночастиц при различной ориентации внешнего магнитного поля.

В результате проведения расчётов было выявлено, что для спектров ЭПР двумерных агрегатов справедливы все закономерности, наблюдаемые в спектрах ЭПР трёхмерных агрегатов [1], но также очень важна ориентация внешнего магнитного поля относительно плоскости агрегата (параллельная или перпендикулярная), определяющая сдвиг спектра в область более слабых или сильных полей.

Литература.

1. Долотов С.В., Ролдугин В.И. - Моделирование спектров ЭПР агрегатов металлических наночастиц. *Коллоидный журнал*, 2007, том 69, № 1.

⁴ Долотов С.В. - Моделирование спектров ЭПР-упорядоченных и фрактальных агрегатов металлических наночастиц. Долотов С.В., Ролдугин В.И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2008, том 44, № 5.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГОМО- И ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

К.П. Бирин, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: yulia@igic.ras.ru*

Сэндвичевые комплексы лантанидов с тетрапиррольными лигандами, такими как порфирины и фталоцианины, привлекают интерес исследователей как перспективные вещества для создания новых многофункциональных материалов. Модификация периферийной части молекулы позволяет тонко влиять на свойства получаемых комплексов. Введение краун-эфирных фрагментов в периферийную часть молекулы позволяет рассматривать данные соединения как перспективные строительные блоки для катион-индуцированной сборки супрамолекулярных ансамблей.

Целью данного исследования была разработка методов синтеза новых гетеролептических сэндвичевых комплексов лантанидов, содержащих как краун-порфириновые, так и краун-фталоцианиновые палубы, а также не описанных ранее гомолептических комплексов лантанидов с тетра-мезо-(бензо-15-краун-5)-порфирином.

Был найден и оптимизирован одностадийный метод селективного синтеза не описанных ранее трехпалубных гетеролептических комплексов церия и празеодима с тетра-15-краун-5-фталоцианином и тетра-мезо-(4-метоксифенил)-порфирином состава $[An_4Por]_2[R_4Pc]Ln_2$. Выходы комплексов ~20%.

Взаимодействие незамещенного фталонитрила и тетра-мезо-(бензо-15-краун-5)-порфирина привело к образованию аналогичного трехпалубного комплекса $[Cr_4Por]_2[Pc]Pr$, однако кроме него из реакционной массы выделен двухпалубный комплекс состава $[Cr_4Por][Pc]Pr$ и следовые количества гомолептического комплекса $[Cr_4Por]_2Pr$. Состав и строение полученных соединений были доказаны набором физико-химических методов анализа: 1H -ЯМР, MALDI-TOF MS, ЭСП.

Следует отметить, что гетеролептические трехпалубные комплексы всегда образуются в виде единственного изомера с центральной фталоцианиновой палубой. Для объяснения этого эффекта был предпринят квантово-химический расчет модели интермедиата реакции – гетеролептического двухпалубного комплекса $[(MeO)_8Pc][Por]Pr$. Расчет позволил выявить несимметричное распределение электронной плотности ВЗМО между макроциклическими палубами, что делает фталоцианиновый макроцикл более предпочтительным для дальнейшей надстройки.

Получены сэндвичевые двухпалубные комплексы церия, празеодима и лантана с тетра-мезо-(бензо-15-краун-5)-порфирином. В то время как сэндвичевые комплексы La и Pr образуются с выходами 15-20%, аналогичный комплекс церия был зафиксирован только в следовых количествах.

На примере синтеза комплекса празеодима с тетра-мезо-(бензо-15-краун-5)-порфирином методом MALDI-TOF была продемонстрирована динамика протекания процесса комплексообразования. Так, через 2 ч в реакционной массе обнаружен только двухпалубный комплекс, через 4 часа детектируется ~3% трехпалубного сэндвича, через 8 часов реакции доля трехпалубного соединения составляет более 30%.

БЕНЗО-15-КРАУН-5-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ И ТЕРПИРИДИНЫ. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ С D- И F-ЭЛЕМЕНТАМИ И ИЗУЧЕНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Н.М. Логачева, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: nad_log@mail.ru*

В последнее время ведутся активные фундаментальные исследования, связанные с разработкой новых материалов на основе супрамолекулярных соединений. Образование супрамолекулярных систем основано на явлении молекулярного распознавания и характерно как для ряда ациклических координирующих фрагментов (например, терпиридинов и *o*-карбонил или фосфорилсодержащих фенолов), так и для краун-соединений и тетрапиррольных макроциклических соединений (порфиринов, фталоцианинов). Супрамолекулярная организация краун-эфирных соединений, как правило, индуцируется органическими катионами или катионами *s*-элементов. Способность к самоорганизации тетрапиррольных макроциклических соединений обеспечивается их взаимодействием главным образом с *d*- и *f*-элементами. Объединение в одной молекуле терпиридиновых, макроциклических тетрапиррольных и краун-эфирных фрагментов приводит к дополнительным возможностям самоорганизации. Однако количество описанных в литературе соединений такого рода невелико, методы их синтеза несовершенны, структурные и спектральные характеристики их комплексов с *s*-, *d*- и *f*-элементами не изучены.

Цель настоящей работы: разработка доступных, технологичных и высокоэффективных методов синтеза новых металлокомплексов макроциклических соединений, супрамолекулярных ансамблей на их основе и изучение их современными физико-химическими методами.

В рамках данного исследования были получены не описанные ранее окта-бензо-15-краун-5-замещенный фталоцианин и его комплексы с *d*- и *f*-элементами, два различных 4'-бензо-15-краун-5-замещенных терпиридина и их комплексы с *d*-элементами, изучена супрамолекулярная агрегация синтезированных соединений под действием катионов калия. Строение полученных органических и координационных соединений было изучено методами ЭСП, MALDI-TOF-масс-спектрометрии, ПМР-спектроскопии, рентгено-структурного анализа, методом дифракции на порошках.

РАСПОЗНАВАНИЕ ОБРАЗОВ В МИКРОСКОПИИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙРОСЕТЕВЫХ АЛГОРИТМОВ

Д. Н. Тюрин, В. А. Котенев, А.Ю.Цивадзе

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фрумкина
119991, Москва, Ленинский просп., 31.
e-mail: kotenev2006@yandex.ru*

Физикохимия и технология новых наноматериалов на основе слоистых многофазных и гетерофазных металл-оксидных структур в последнее время бурно развивается в связи с развитием нанотехнологий, планарной технологии, новых способов модифицирования поверхности металлов для придания им новых свойств. К таким структурам относятся новые наноматериалы и покрытия на основе металл-оксидных и металл-оксидорганических нанокомпозитов и матричных наноструктур с функциональными свойствами (сенсорными, каталитическими, электрическими, оптическими).

Исследование процессов формирования таких наноструктур может быть возможным только благодаря созданию методов регистрации сверхтонкого неоднородного нанослоя. Особо большое значение приобретает одновременная регистрация, как морфологии слоя, так и его химического состава. В частности, исследование топографии (рельефа) поверхностных слоев на микро и наноуровне предоставляет важный источник дополнительной информации об источниках и ходе процесса формирования поверхностных структур и слоев заданной топологии и фазового состава.

Методы искусственного интеллекта и в частности нейросетевые алгоритмы могут быть крайне эффективны в решении упомянутых задач. Актуальность исследований в этом направлении подтверждается различными эффективными применениями нейронных сетей. Это автоматизация процессов распознавания образов при анализе сигналов и изображений в условиях физико-химического эксперимента, адаптивное управление физико-химическими процессами, прогнозирование структуры и свойств новых материалов и многие другие приложения.

В докладе рассмотрены методические основы и примеры использования нейронных сетей обратного распространения и Кохонена в оптической, атомно-силовой и электронной микроскопии. Использовались цифровые изображения образцов после часовых циклов оксидирования наноструктурированных слоев железа и поликристаллического железа при различном давлении кислорода. Нейросетевая обработка полученных цифровых изображений зондируемого участка поверхности позволили провести процедуру распознавания образов в автоматизированном режиме и идентифицировать островковую, многослойную и смешанную структуру и состав поверхностных металл-оксидных нанокомпозитов. При достаточном наборе обучающих примеров при контрольном наборе давлений окислителя возможно прогнозирование структуры и состава поверхностного нанослоя при экспериментально труднодостижимых или «пропущенных» условиях формирования металл-оксидных нанокомпозитов.

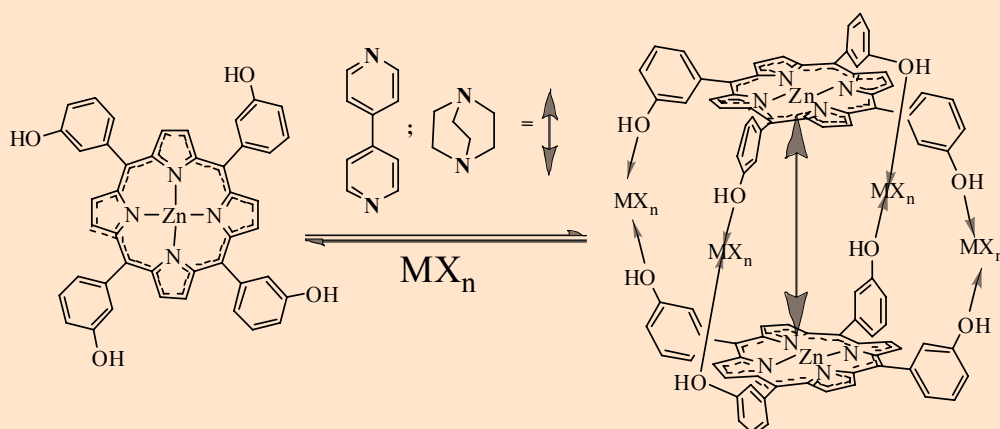
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИСПОРФИРИНОВЫЕ КЛЕТКИ⁵

Ю. П. Ящук, В. С. Тюрин

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский просп., 31.
e-mail: Jullietta85@yandex.ru*

Супрамолекулярные структуры на основе металлопорфиринов - исключительно перспективные объекты изучения для создания наноструктурированных материалов и устройств. Это объясняется наличием у порфирина уникальных электроннооптических и топологических свойств.

Целью данной работы является конструирование биспорфириновых супермолекул, образование которых происходит в результате координационной самоассоциации молекулярных компонентов. Целевой структурой является супрамолекулярная клетка, состоящая из двух металлопорфириновых фрагментов, соединенных посредством координации периферийных центров связывания с катионами металла.



Были исследованы процессы самосборки координационных димеров из тетраakis-мезо-(3-гидроксифенил)порфириinatoцинка с рядом катионов металлов и экзобидентатных лигандов. Методом MALDI-TOF масс-спектропии зафиксировано образование супрамолекулярных димеров различного строения. В частности, координационный димер с трихлоридом лантана содержит внутримолекулярную полость, внутри которой возможна обратимая координация 4,4'-бипиридина. Показана возможность синтеза супрамолекулярных биспорфириновых структур, устойчивость которых обеспечивается за счет четырех координационных центров связывания с внешними ионами металла.

Литература.

1. В.С. Тюрин, Ю.П. Ящук, И.П. Белецкая, *ЖОрХ*, 2007, в печати.

⁵ В.С. Тюрин, Ю.П. Ящук, И.П. Белецкая // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2008, Том 44, N 6

ОБНАРУЖЕНИЕ ЭФФЕКТА РОСТА ВЯЗКОСТИ СТРУКТУРЫ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПРИ СДВИГОВОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ СО СВЕРХНИЗКИМИ СКОРОСТЯМИ⁶

Ю.С. Свистунов, А.Н. Потапов, В.А. Стариков, Н.Б. Урьев

*Лаборатория высококонцентрированных дисперсных систем
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
e-mail: uriev@phycha.ac.ru*

В работе с помощью прецизионного реометра Хааке RS1 впервые обнаружено, что при чрезвычайно низких скоростях сдвига ($\dot{\epsilon} \leq 10^{-3} \div 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и ниже) в нанодисперсных системах на основе высокодисперсного аэросила при возрастании скорости сдвига наблюдается неньютоновский характер течения, сопровождающийся непрерывным ростом эффективной вязкости дисперсий η_{eff} вплоть до достижения предела текучести $P \approx P_k$. Отличительная особенность течения нанодисперсных систем в этой области (при $P \leq P_k$) состоит в том, что увеличение вязкости носит «пилообразный» характер, типичный для распада структуры на агрегаты из частиц с последующим ее восстановлением и упрочнением. При $P \geq P_k$ происходит резкий спад эффективной вязкости с разрушением структуры по агрегатному механизму. Ранее, согласно [1], считалось, что каждому уровню вязкости соответствует сочетание предельного разрушения структурных связей и их частичного восстановления до равновесного уровня данного η_{eff} .

По специальной методике произведено электронное микроскопирование структуры суспензий бентонита, бентонита с добавкой малых количеств аэросила в водно-этанольной среде. Получены микрофотографии структуры исследованных СНДС, подверженных сдвиговому деформированию. Изучено распределение частиц активного наполнителя (аэросила) в структуре модельной системы.

Разработана методика изучения тиксотропных свойств СНДС в динамических условиях. Комплексное моделирование процесса растекания СНДС на масштабной физической модели и с помощью специальных режимов реологических испытаний в ячейке ротационного реометра Хааке RS1 позволило установить корреляцию между макрофакторами растекания СНДС и микрофакторами реологического поведения структуры СНДС в динамических условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-32232).

Литература

1. Абдурагимова Л.А., Ребиндер П.А., Серб-Сербина Н.Н., *Коллоид. журн.* 1955, **27** (3), 184.
2. С.В. Macosko. *Rheology Principles, Measurements and applications*. VCH, London, New York, 1994.
3. Урьев Н.Б., *Успехи химии* 2004, **73** (1) 39.

⁶ Н.Б. Урьев, Ю.С. Свистунов, А.Н. Потапов, В.А. Стариков // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2008, том 44, № 5.

КОНСТРУИРОВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПЛОТНОСТЬЮ УПАКОВКИ

Т.Б. Румянцева, О.В. Дементьева

**Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
raimi665@gmail.com*

В основе представленной работы лежит идея о создании тонкопленочных композитов полимер/наночастицы металла путем осаждения наночастиц на твердую подложку из коллоидного раствора. При этом весьма существенными оказываются два фактора: природа подложки и способ осаждения наночастиц металла (например, золота). Несмотря на то, что в настоящее время существует значительное число публикаций, посвященных этой проблеме, процесс создания упорядоченных монослойных ансамблей наночастиц с высокой плотностью упаковки до сих пор изучен недостаточно глубоко.

Целью работы является исследование факторов, влияющих на степень заполнения поверхности кремния, модифицированного адсорбционными слоями поли(2-винилпиридина) (ПВП) или 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС), наночастицами цитратного гидрозоль золота.

Известно, что адсорбция наночастиц золота из гидрозоль контролируется их диффузией из объема раствора к поверхности подложки и является практически необратимой вплоть до весьма высоких степеней заполнения поверхности [1]. В то же время результаты экспериментов свидетельствуют, что плотности упаковки 2D-ансамблей наночастиц, сформированных на поверхностях ПВП и АПТЭС в течение одного и того же времени адсорбции, существенно различаются. Причины этого будут подробно обсуждены в докладе.

Установлено, что степень заполнения поверхности наночастицами можно увеличить, варьируя ионную силу или pH коллоидного раствора. Диапазон, в котором можно изменять эти параметры, определяется с одной стороны устойчивостью золя, а с другой – свойствами адслоя полимера.

С учетом полученных данных реализован двухстадийный метод конструирования монослойных ансамблей наночастиц Au с контролируемой плотностью упаковки, заключающийся в адсорбции частиц из гидрозоль и последующем удалении избытка дисперсионной среды центрифугированием. Показано, что такие ансамбли характеризуются интенсивным симметричным пиком плазмонного поглощения с максимумом при 520 нм.

Литература

1. Сухов В.М., Дементьева О. В., Карцева М. Е. и др. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. С. 539.

ФОРМИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ПЛЕНОК ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

О.Ф. Верещагина^{*}, О.В. Дементьева^{*}, В.В. Высоцкий, А.В. Дунаев

**Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: veresya@yandex.ru*

В настоящее время в связи с интенсивным развитием новых технологий все большую актуальность, например, для разработки новых миниатюрных устройств приобретает метод формирования наногранулированных пленок металла на подложках разной природы, в частности, полимерных. Одним из перспективных способов получения таких структур является автокаталитический рост наночастиц металла, осажденных на поверхность полимера из гидрозоля, в растворе, содержащем ионы того же или другого металла и слабый восстановитель (метод «доразивания»). При этом в ряде случаев наряду с укрупнением затравочных частиц имеет место нуклеация новых частиц на подложке [1].

Цель работы – формирование методом доразивания коллоидных пленок Au на поверхностях кремния или кварца, модифицированных ультратонкими пленками поли(2-винилпиридина) (ПВП), и исследование их оптических и электрических свойств.

По результатам экспериментов можно сделать следующие выводы. Во-первых, с увеличением времени доразивания затравочных наночастиц золота, иммобилизованных в поверхностном слое ПВП, происходит неуклонное возрастание интенсивности пика плазмонного поглощения, характерного для индивидуальных наночастиц Au, а также его уширение и сдвиг в ИК-область. На наш взгляд, это обусловлено существенным ростом затравочных наночастиц и, как следствие, потерей ими сферической формы и коалесценцией (что подтверждает атомно-силовая микроскопия), а также нуклеацией и ростом новых частиц на поверхности ПВП [1]. Кроме того, по данным оптической спектроскопии отражения, с увеличением времени доразивания отражательная способность коллоидных пленок постепенно увеличивается и после длительного доразивания в условиях высокой концентрации ионов металла в ростовом растворе, может достигать 25–35%, что свидетельствует о начале формирования «сплошной» коллоидной пленки. Электрофизические исследования показали, что латеральное электрическое сопротивление таких пленок гораздо меньше сопротивления пленки ПВП.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности формирования на поверхности ПВП коллоидных пленок золота, обладающих специфическими оптическими характеристиками и способных проводить электрический ток.

Литература

1. О.В. Дементьева, М.Е. Карцева, А. В. Большакова и др. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 149.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР «ЯДРО/ОБОЛОЧКА»

М.А. Филиппенко, О.В. Дементьева, С.А. Писарев, В.В. Матвеев

*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: dema_ol@mail.ru*

В последнее время все более актуальной становится проблема конструирования композитных наночастиц со структурой «ядро/оболочка», в которых роль диэлектрического ядра играют частицы SiO₂ или полистирольного (ПС) латекса, а металлическая оболочка формируется из Au или Ag. Именно такие частицы, обладающие уникальными оптическими свойствами, представляют большой интерес (в частности, для лазерной гипертермии опухолей).

Перед нами стояла задача получения наночастиц с серебряной оболочкой, максимум плазмонного поглощения которых находится в диапазоне 700–1000 нм. Известно, что, варьируя отношение диаметра ядра к толщине оболочки, можно управлять положением максимума плазмонного поглощения (контролируемо смещать его в длинноволновую область) [1]. Конструирование таких наноструктур осуществляли по следующей схеме: 1) синтез диэлектрических ядер заданного размера и аминирование (в случае необходимости) их поверхности; 2) осаждение затравочных наночастиц металла на поверхность ядер; 3) доращивание затравочных наночастиц до получения сплошной металлической оболочки заданной толщины.

Отработаны методики получения частиц кремнезема диаметром 90–450 нм и «посадки» затравочных наночастиц Au или Ag на поверхность таких диэлектрических ядер (и частиц ПС-латекса).

Апробирована возможность использования существующих методик получения сплошной Au-оболочки на поверхности диэлектрических ядер в растворе, содержащем ионы металла и слабый восстановитель, для получения серебряных оболочек. Установлено, что они недостаточно эффективны, о чем свидетельствуют данные спектрофотометрии и просвечивающей электронной микроскопии. В связи с этим, предложен новый способ укрупнения затравочных наночастиц серебра на поверхности диэлектрических ядер в растворе, содержащем нитрат серебра и аскорбиновую кислоту, и показано, что он позволяет получить почти сплошную серебряную оболочку заданной толщины (при этом нуклеация новых частиц в объеме раствора, как правило, не происходит). Спектры поглощения таких систем характеризуются весьма интенсивным пиком плазмонного поглощения в заданной спектральной области.

Литература.

[1] C.Loo, A. Lin, L. Hirsch et al.// Technology in Cancer Res. and Treatm. 2004. V.3. N. 1. P. 33.

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ ДИСПРОЗИЯ(III) И ИТТРИЯ(III)

О.В. Зубарева

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский просп., 31.
e-mail: yulia@igic.ras.ru*

В последнее время особый интерес исследователей привлекают сэндвичевые комплексы РЗЭ с фталоцианинами, вследствие их уникальных физико-химических свойств. Эти свойства обусловлены внутримолекулярным π - π взаимодействием между ароматическими лигандами, а также специфическим взаимодействием f -электронов парамагнитных лантанидов в случае трехпалубных комплексов. Синтез гетеролигандных соединений перспективен с точки зрения управления свойствами сэндвичевых комплексов, в зависимости от природы тетрапиррольных лигандов.

Нами были разработаны методики направленного синтеза гомо- и гетеролигандных комплексов диспрозия(III) и иттрия(III) с тетра-15-краун-5-фталоцианином – $H_2[(15C_5)_4Pc]$.

Краун-замещенные монофталоцианинаты $[(15C_5)_4Pc]M(OAc)(DBU)_2$, $M=Dy, Y$ получены с количественным выходом прямым взаимодействием $H_2[(15C_5)_4Pc]$ с $M(OAc)_3 \cdot nH_2O$ в кипящем *o*-дихлорбензоле (т.кип. $180^\circ C$) в присутствии органического основания DBU (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецен-7). Реакция полученного комплекса $[(15C_5)_4Pc]Dy(OAc)(DBU)_2$ с фталонитрилом в смеси 1-хлорнафталин/бутанол в присутствии DBU позволила получить гетеролигандный бисфталоцианинат $[(15C_5)_4Pc]Dy(Pc)$.

Гомолигандные бисфталоцианинаты $M[(15C_5)_4Pc]_2$, $M=Dy, Y$ были получены реакцией $H_2[(15C_5)_4Pc]$ с $M(OAc)_3 \cdot nH_2O$ и DBU в кипящем 1-хлорнафталине (1-ХН, т.кип. $260^\circ C$). Использование в данной реакции $M(OAc)_3 \cdot nH_2O$ в отсутствие DBU позволило получить трехпалубные комплексы $M_2[(15C_5)_4Pc]_3$.

Нами разработана оригинальная методика синтеза гетеролигандных трисфталоцианинатов, содержащих краун-замещенный и незамещенный фталоцианиновые лиганды. Впервые в качестве эффективного источника фталоцианинат-дианиона в синтезе был использован бисфталоцианинат лантана $La(Pc)_2$. Взаимодействием $La(Pc)_2$ с $H_2[(15C_5)_4Pc]$ и $M(OAc)_3 \cdot nH_2O$, $M=Dy, Y$ в кипящем 1-ХН получены комплексы состава $(Pc)M[(15C_5)_4Pc]M(Pc)$, $(15C_5)_4Pc]M[(15C_5)_4Pc]M(Pc)$. В качестве побочного продукта был выделен $[(15C_5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$ с незначительным выходом. Для направленного синтеза последнего комплекса была проведена реакция между $M(Pc)_2$, $H_2[(15C_5)_4Pc]$ и $M(OAc)_3 \cdot nH_2O$.

Строение полученных соединений подтверждено электронной спектроскопией поглощения, ПМР, масс-спектрометрией MALDI TOF.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЛЯ СИСТЕМ, НАПОЛНЕННЫХ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ⁷

О.В. Горшкова, А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, В.В. Матвеев

*Лаборатория структурно-морфологических исследований.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
1119991, Москва, Ленинский пр., 31
e-mail: chalych@mail.ru*

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследована фазовая структура наполненных техническим углеродом эластомеров. В качестве объектов исследования использовали полиизопрен и сажу ПМ-200. Смешение компонентов проводили на вальцах при температуре 80-100⁰С. Время смешения 20-25 мин. Структуру нанонаполненных пленок выявляли травлением их поверхности в плазме ВЧ кислородного разряда. Протравленную поверхность исследовали методом одноступенчатых угольно-платиновых реплик. Просмотр реплик проводили на электронных микроскопах EM-301 и SEM –500 (Philips).

Показано, что наполненная система содержит частицы сажи наноразмеров. Они представляют собой агрегаты - сrostки, возникшие, вероятно, при их синтезе. В матрице они образуют вторичные протяженные домены. Последние текстурированы в направлении вальцевания. Получено распределение частиц по размерам. Все гистограммы в полулогарифмическом масштабе имеют колоколообразную форму. Это указывает на возможное логарифмически нормальное распределение частиц по размерам.

Для выявления структурно-морфологических особенностей и идентификации механизма роста частиц были исследованы фрактальные характеристики доменов. Рассчитанные фрактальные характеристики свидетельствуют о том, что первичные агрегаты образуются при движении частиц сажи в реологических потоках по механизму «кластер-частица», что соответствует диффузионно - контролируемой модели агрегации (DLA). Вторичный агрегат – также устойчивое образование. Такой агрегат образуется по «кластер-кластерному» механизму. Наряду с индивидуальными частицами в агрегате присутствуют поры различных размеров. Рассчитана поверхность таких образований.

С увеличением содержания частиц наполнителя в матрице полимера наблюдается два новых явления. Во-первых, вблизи частиц изменяется доменная структура полимера. «Внутри» агрегатов возникают протяженные сетчатые образования, состоящие из коалесцировавших доменов. За пределами агрегатов и вблизи микрочастиц такого эффекта не наблюдается.

Спецификой структурно-морфологической организации частиц дисперсной фазы в этой области составов является то, что они лишены полимерной составляющей, т.е. их внутренняя пористость способствует формированию пористой структуры внутри полимерной матрицы.

⁷ О.В. Горшкова, А.Е. Чалых, В.К. Герасимов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2008, том 44, № 6.

ФОРМИРОВАНИЕ БИСЛОЕВ НУКЛЕОТИДОВ НА БИС-(Zn²⁺-ЦИКЛИЧЕСКИХ) ТЕМПЛАТАХ

Д.С. Турыгин, М.А. Калинина, О.А. Райтман, В.В. Арсланов

*Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: pcss_lab@mail.ru*

Кооперативная самоорганизация молекулярных ансамблей за счет высокоспецифичных комплементарных взаимодействий является фундаментальной проблемой супрамолекулярной химии. В данной работе эта задача решена с помощью синтетических двумерных темплатов из предорганизованных бивалентных центров связывания, которые задают направление процессов высокоселективного молекулярного распознавания пар комплементарных соединений.

Двумерные активные матрицы (АМ) формировали путем переноса методом Ленгмюра-Блоджетт монослоя цинкового комплекса бис-циклического дифильного производного циклена Zn(II)-БЦ на поверхность золота, содержащую разреженный самоорганизованный монослой из алкантиола. Связывание нуклеотидов планарными матрицами Zn(II)-БЦ регистрировали методом спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса.

При последовательном введении комплементарных нуклеотидов в контактный раствор происходит образование темплатных и комплементарных матриц второго и третьего поколения путем инициирования самоорганизации нуклеотидов в упорядоченные двумерные структуры за счет множественных моно- или кооперативных поливалентных взаимодействий. Состав и свойства бислойной системы задается последовательностью введения нуклеотидов в контактный раствор и его составом. Выявлена саморегуляция системы в процессе сборки темплатной и комплементарной матриц из смеси нуклеотидов групп аденина и урацила.

Также доказано, что механизм кооперативной сборки не является статистическим, а формирование «двойных плоскостей» из комбинаций нуклеотидов четырех семейств (урацила, аденина, цитозина и гуанина) протекает с абсолютной специфичностью за счет образования водородных связей исключительно между комплементарными нуклеотидами.

Показано, что активная матрица Zn(II)-БЦ обладает поливалентностью в отношении имидной и концевой фосфатной групп нуклеотида и проявляет ее при связывании уридинфосфата.

Таким образом, главным итогом работы стала реализация нового способа контролируемой и вариативной сборки нуклеотидов на активных планарных матрицах металлокомплексов цикленов. Полученные результаты открывают перспективы для применения АМ в различных областях современной химии и нанотехнологии.

ФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА НАНОДЕФОРМИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА

В.В. Терехин, В.М. Сухов

*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: dema_ol@mail.ru*

Особенности стеклования и структура поверхностных слоев высокомолекулярного полистирола (ПС) и влияние на них малых добавок олигомерного гомолога изучены с использованием атомно-силового микроскопа.

С этой целью выполнены эксперименты по деформированию зондом АСМ поверхности ПС с $M = 234000$ (ПС-234000) и его смеси с олигомером ПС-5000 (2 мас. %) при варьировании нагрузки и числа сканов.

Проведено АСМ-исследование рельефа поверхности, сформировавшегося в результате ее деформирования зондом микроскопа, в процессе ступенчатого отжига образцов ПС-234000 и его смеси с ПС-5000 при температурах ниже объемной температуры стеклования высокомолекулярного компонента.

Исследована возможность количественного анализа экспериментальных данных о геометрии поверхности образцов в терминах теории фракталов. Для расчета фрактальной размерности было разработано программное обеспечение, основанное на вейвлет-преобразовании и преобразовании Фурье.

Показано, что все исследованные структуры, формирующиеся в процессе деформации поверхности ПС зондом АСМ, представляют собой двухуровневые фракталы. Рассчитаны фрактальные характеристики исходных и нанодеформированных поверхностей ПС-234000 и его смеси с ПС-5000. Обнаружено существенное различие в значениях фрактальной размерности поверхностей высокомолекулярного ПС и смеси на его основе.

Даже небольшие добавки олигомерного гомолога оказывают значительное влияние на характер изменения рельефа поверхности ПС-234000 и, соответственно, ее фрактальные характеристики в процессе ступенчатого отжига.

С помощью дискретного вейвлет-разложения показано, что основной вклад в шероховатость поверхности изученных образцов вносят элементы рельефа, которым соответствуют низкие частоты разложения.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ⁸

Е.А. Меньшиков^{1,2}, А.В. Большакова², О.И. Виноградова¹, И.В. Яминский²

¹ Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия

² Физический факультет МГУ им. Ломоносова
e-mail: emenshikov@gmail.com

Изучению тонких пленок блок-сополимеров, в настоящее время уделяется пристальное внимание, поскольку их использование предоставляет широкие возможности для создания наноматериалов.

Целью работы было создание методики, позволяющей получать статистические характеристики структуры пленок блок-сополимеров, на основе анализа данных, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

В работе исследовались пленки триблок-сополимера полистирол-полиметилакрилат-полистирол (СМАС). изучены две серии пленок СМАС блок-сополимера $M_n=75000$, [ПС]:[ПМА]=1:2 и $M_n=30000$, [ПС]:[ПМА]=1:1 приготовленные методом прямой адсорбции на слюде из 1% раствора полимера в хлороформе.

В виду того, что использование контактного режима приводит к изменению морфологии поверхности пленок СМАС блок-сополимера, сканирование проводили в резонансном режиме АСМ. Получены оптимальные параметры сканирования, обеспечивающие максимальное контрастирование фаз, обусловленное различием их механических характеристик.

Для количественного описания структуры микрофазового разделения разработаны и реализованы алгоритмы расчета среднего размера доменов и его дисперсии ($d=25\pm 10$ нм при соотношении [ПС]:[ПМА]=1:1), а так же периода ламеллярной структуры ($D=45\pm 5$ нм при соотношении [ПС]:[ПМА]=1:1). Для численной характеристики степени ориентации ламелей введена характеристика упорядоченности.

Разработанные алгоритмы позволяют получать статистические характеристики исследуемых материалов посредством обработки больших выборок. Кроме того, алгоритмы анализа АСМ-изображений пленок блок-сополимеров, представленные в данной работе, являются универсальными и могут быть применены для обработки изображений в автоматическом режиме при помощи программного обеспечения, что позволит сильно сократить время получения статистических характеристик исследуемых материалов.

⁸ Е.А. Меньшиков, А.В. Большакова, О.И. Виноградова, И.В. Яминский // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2009, том 45, № 1.

СТРУКТУРНО – МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА⁹

А.Е. Чалых, К.А. Полозков, В.К. Герасимов, В.В. Матвеев, А.Д. Алиев

*Лаборатория структурно-морфологических исследований.
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: chalych@mail.ru*

Одной из важнейших проблем при хранении и эксплуатации поливинилхлорида и материалов на его основе является прогнозирование изменения свойств ПВХ в процессе его термического старения, приводящего к ухудшению их свойств.

Известно, что процесс термической деструкции полимера (ПВХ) сопровождается выделением HCl и образованием в цепи полиеновых последовательностей. На начальной стадии этого процесса, а он носит автокаталитический характер, появление в цепи непредельных связей сопровождается изменением окраски образца. По достижении определенной степени превращения свойства меняются скачкообразно.

Для объяснения этого эффекта мы высказали предположение, что формирование новых связей приводит к фазовому переходу – аморфное расслоение ПВХ с образованием наночастиц полиеновой фазы.

Для выявления этого нами были выбраны ПВХ марки С-70, с ММ 70000, плотностью 1,43 г/см³ и растворители ДХЭ и ТГФ с высокой степенью чистоты. Образцы пленок ПВХ приготовлены из 1%-ых растворов ПВХ в этих растворителях. На кристаллах KBr, слюде и стекле были сформированы пленки толщиной порядка нескольких сотен нанометров, с дальнейшим их вакуумированием в ВУП.

Для контроля за процессом дегидрохлорирования были получены и исследованы с помощью рентгеноспектрального анализа пленки ПВХ из ТГФ и ДХЭ толщиной порядка нескольких десятков мкм. Полученные данные показали, что выход хлора хорошо согласуется с результатами, представленными рядом авторов, в том числе и нами.

Для увеличения контрастности пленки были проосмированы 1% -ой окисью осмия. Время осмирования варьировалось от 15 до 25 минут. Далее пленки исследовались на электронном микроскопе. Полученные микрофотографии четко показали наличие последовательностей двойных связей. Сейчас проводится изучение и анализ природы двойных связей, с целью выявления того - является ли старение термическим или существуют другие причины этого процесса. С целью выявления особенностей химического и фазового состава и кристаллического строения, которые можно наблюдать с помощью микроскопа нами проведено структурное травление исследуемых пленок различными химическими реактивами.

⁹ К.А. Полозков, А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, В.В. Матвеев, А.Д. Алиев // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2008, том 44, № 5.

ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ К-КАРРАГИНАНА С ПАВ МЕТОДАМИ АСМ¹⁰

Д.В. Колесов^{1,2}, О.И. Виноградова¹, Т.Е. Григорьев², Е.Е. Махаева², И.В. Яминский²

¹ *Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия*

² *Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
e-mail: kolesov@polly.phys.msu.ru*

Каррагинаны - природные анионные полисахариды. В следствие способности образовывать физические гели каррагинаны в настоящее время применяются в пищевой и фармацевтической промышленности. Фундаментальный интерес представляет использование каррагинанов для моделирования связывания ДНК с различными лигандами. В данной работе исследовалось влияние взаимодействия ионогенного ПАВ цетилтриметил аммоний бромида (ЦТАБ) с к-каррагинаном. Это связано с тем, что в солевых растворах к-каррагинан образует двойные спирали, схожие по характеристикам со спиралями ДНК. В работе [1] методом ДСК было обнаружено, что связывание ЦТА⁺ с к-каррагинаном вызывает появление новой упорядоченной структуры. В данной работе исследование проводилось методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме.

Рабочие растворы полимера при помощи спинкоутера наносились на поверхность свежесколотой слюды. Высота спиралей к-каррагинана на АСМ изображениях составила от 0,3 до 1 нм. После добавления ЦТАБ структура сеток изменилась. Количество швов увеличилось, спирали объединились в более толстые тяжи (высота до 3 нм). В отсутствие соли (вызывающей образование спиралей) так же наблюдалось структурообразование молекул полисахарида. Однако, сетки стали более редко сшитыми, а тяжи стали более толстыми и короткими. Высота тяжей составила от 0,9 до 3 нм. Таким образом, было показано, что добавление ЦТАБ в раствор изменяет структуру сеток. Взаимодействие ПАВ с к-каррагинаном ведёт к стабилизации уже имеющихся спиралей, а также к образованию новой структуры (предположительно спиральной формы). Показано, что ионы ЦТА⁺ индуцируют спирализацию молекул полисахарида, однако, не способствуют агрегации спиралей.

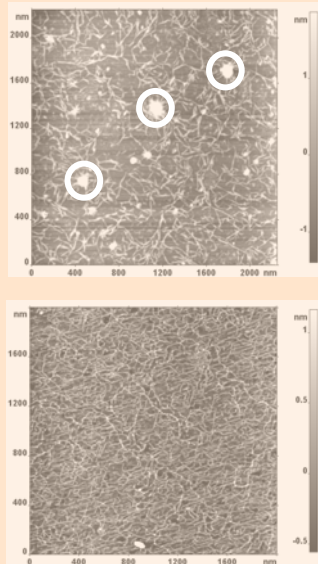


Рис. 1. АСМ изображения сеток к-каррагинана: сверху – с КСl без ЦТАБ снизу - с ЦТАБ без КСl

Литература:

1. T. Grigoriev, N. Grinberg, E. Makhaeva, A. Usov, V. Grinberg, A. Khokhlov Influence of amphiphiles on conformational transition of kappa – carrageenan in water solutions, Polymer science Russia, vol. 49, N6, 2007, 969-976

¹⁰ Д.В. Колесов, Т.Е. Григорьев, Д.Ю. Гаврилко, Е.Е. Махаева, И.В. Яминский, А.Р. Хохлов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2008, том 44, № 5.

ИСТОЧНИКИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГАЗООБРАЗНЫХ БОРОВОДОРОДОВ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ БОРГИДРИДА НАТРИЯ

А.В. Дорохов, А.Я. Фридман, А.Ю. Масанов, Е.В. Никитин, Н.А. Вотина, А.Ю. Цивадзе

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: Fridman42@mail.ru*

Создание водородных картриджей на основе бороводородов является одним из приоритетных направлений водородной энергетики. Производительность созданных до настоящего времени картриджей – не более 90 л водорода на 1 л рабочего раствора, а в качестве катализаторов используются платиновые металлы. В этой связи их использование весьма ограничено. Для создания доступных и высокоэффективных картриджей необходимо найти доступные эффективные катализаторы, не содержащие платиновые металлы. Другим возможным направлением исследований в этой области является создание сорбентов, поглощающих газообразные бороводороды, которые могут разлагаться с выделением водорода при действии спиртов.

Нами были получены сорбенты газообразных бороводородов на основе ПВХ материалов, развитая поверхность которых преобразована в нанопленки аминцикламов (II) (рис. 1).

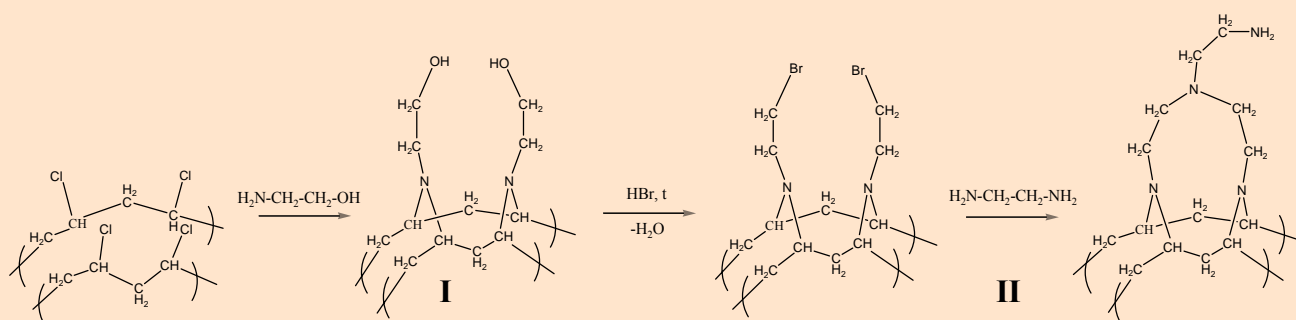


Рис. 1. Схема получения нанопленок этиламиноподандов и аминцикламов на поверхности ПВХ.

Выделение водорода из комплексов (II) с дибораном происходит при действии на них одно- или многоатомных спиртов. Достигнутая емкость сорбента: 5 % (вес.) H_2 . Ожидаемая емкость сорбента после увеличения пористости нанопленки - 10% (вес.) H_2 . Проектная производительность картриджа на основе сорбента – 23.5 л H_2 с $1m^2$ поверхности.

Также был получен катализатор на основе комплексов нольвалентных никеля и меди с ПВХ материалами, развитая поверхность которых преобразована в нанопленки этиламиноподандов (I). Установлено, что разложение концентрированного щелочного раствора боргидрида натрия в присутствии катализатора на основе никеля происходит уже при комнатной температуре (20 °C). Производительность картриджа на основе концентрированного щелочного раствора боргидрида натрия и нанокатализатора составляет не менее 440 л водорода из 1 л пятимольного раствора $NaBH_4$.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ВНИЛАЦЕТАТА

А.Е. Чалых, Н.Ю. Будылин, А.А. Щербина

*Лаборатория структурно-морфологических исследований.
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: chalych@mail.ru*

В предыдущих работах описаны термохимические, адгезионные, диффузионных и фазовые характеристики статистических сополимеров этилена и винилацетата. Показано, что принципиальное значение в кинетике формирования адгезионных соединений на основе этих полимеров имеет информация о их релаксационных и реологических свойствах. Изучению этих свойств СЭВА и посвящена настоящая работа.

Фазовый состав сополимеров исследовали методом ДСК. Деформационно-прочностные характеристики сополимеров и кривые релаксации напряжения были определены на разрывной машине Instron 1121. Полученные деформационно-прочностные характеристики были использованы для нормирования нагрузки, подаваемой на образцы при проведении эксперимента на ползучесть, и при описании механизма высокоэластической и пластической деформации. Для проведения исследований ползучести разработана специальная установка, позволяющая проводить испытания для серий пленочных образцов. Испытания проводились в интервале температур от 22 до 45°C.

В результате проведения экспериментов получены кинетические кривые деформации при ползучести сополимеров, а также кривые релаксации напряжений. Обработка кривых ползучести выполнено в рамках четырех элементной модели Бургерса - Френкеля. Рассчитаны времена релаксации, коэффициент эффективной вязкости, начальные модули упругости. Определены эффективные энергии активации вязкого течения, релаксационных перестроек. Прослежена их зависимость от состава сополимеров.

Полученные результаты сопоставлены с данными трансляционной подвижности сополимеров, кинетики растекания сополимеров в адгезионных соединениях и скорости конформационных перестроек в поверхностных слоях СЭВА.

ОБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ С ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 В РАСТВОРАХ

А.Ю. Масанов^{1,2}, А.В. Дорохов^{1,2}, Н.А. Вогинова,² А.Ю. Цивадзе^{1,2}, А.Я. Фридман¹

¹ Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: Fridman42@mail.ru

²Московская Государственная академия тонкой химической технологии им.М.В.Ломоносова

Образование соединений солей щелочных металлов с краун-эфирами, основано на фиксации иона щелочного металла в полости макроциклического лиганда. Изменение энергии образования соединения будет определяться вкладом энергии от фиксации щелочного металла в полости краун-эфира и вкладом от взаимодействий аниона, сопутствующих фиксации иона щелочного металла с учетом природы растворителя. Вместе с тем имеющиеся в литературе данные не позволяют выявить роль аниона и растворителя в образовании соединений *MLX* проследить закономерности влияния природы аниона и растворителей на их устойчивость.

Таблица 1.

Результаты измерений константы взаимодействия соли натрия и ДБ18К6 (при 25° С).

анион	растворитель		
	<i>EtOH</i>	<i>DMSO</i>	<i>MeCN</i>
<i>OH</i>	4,89		
<i>NCS</i> ⁻	4,98	4,72	4,33
<i>BH₄</i> ⁻		5,28	4,85
<i>ClO₄</i> ⁻	4,95	4,63	4,47
<i>I</i>		4,69	
<i>F</i> ⁻	5,18		3,73

Настоящая работа посвящена исследованию образования соединений NaOH, NaNCS, NaBH₄, NaClO₄, NaI и NaF с ДБ18К6 в амфипротонном, донорном и акцепторном растворителе, включая установление констант образования (табл. 1.) и выявлению взаимодействий анионов с ароматической системой макроциклического лиганда в комплексах *MLX*.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ КАРБИДА УРАНА

Н.Ю. Буданова*, **Б. Фурест****, **А.Г. Масленников***, **В. Сладков****, **Ф. Муази*****,
В.Ф. Перетрухин*, **А.Ю. Цивадзе***

* *Лаборатория радиохимических исследований, Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119991, e-mail: Boudanova@ipc.rssi.ru*

** *Institute of Nuclear Physics, University Paris-XI, F-91406 Orsay Cedex, France, e-mail: fourest@ipno.in2p3.fr*

*** *CEA, Research Center VALRHU, BP 17171, 30207, Bagnols-sur-Cèze Cedex, France, e-mail: philippe.moisy@cea.fr*

Смешанные карбиды урана и плутония рассматриваются как материал для *triso*-топлива ядерных реакторов IV поколения [1, 2]. Развитие эффективной технологии растворения облученного карбидного топлива является одной из наиболее важных проблем для адаптации PUREX процесса к переработке данного вида топлива.

Целью данной работы является разработка методов определения органических продуктов, образующихся при растворении необлученного карбида урана, определение нитрата и нитрита в растворах с высоким содержанием солей для изучения кинетики растворения карбида урана в хлорной и азотной кислотах в присутствии азотистой кислоты.

Разработан метод определения нитрата и нитрита в высокосолевых (0.5-3.0 М) перхлоратных растворах растворения карбида урана. Капиллярный электрофорез в режиме изотахофоретического стэкинга с хлоридом натрия позволяет проводить определение нитрата и нитрита в присутствии 1000-кратного избытка перхлората, пределы обнаружения составляют $2 \cdot 10^{-6}$ М и $4 \cdot 10^{-6}$ М для нитрата и нитрита, соответственно. Предложен метод определения моноароматических кислот в высокосолевых нитратных растворах растворения карбида урана. Показано, что сверхсшитый полистирол может быть использован для извлечения органических продуктов растворения карбида урана.

Литература:

1. J.C. Kuijper, X. Raepsaet, J.B.M. de Haas *et al.* Nuclear Engineering and Design. 2006. V. 236. P. 615.
2. A. Bakster, C. Rodriguez. Progress in Nuclear Energy. 2001. V. 38. P. 81.

ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ АКРИЛОВЫЙ СОПОЛИМЕР- НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭФИРАМИДЫ

А.Е. Чалых, А.А. Щербина, И.Г. Протасов

*Лаборатория структурно-морфологических исследований.
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: ingger@rambler.ru*

Для трансдермальных систем, в состав которых входит активная лекарственная форма и расплав полимера, выполняющего роль матрицы-адгезива, принципиальное значение имеет информация о взаимной растворимости компонентов. Эта информация позволит не только выбрать состав адгезива, но и определить условия переработки композиции, ее хранения и эксплуатации.

В настоящей работе впервые предложено использовать метод многолучевой интерференции для построения диаграмм кристаллического равновесия в системах на основе акриловых сополимеров.

Кристаллическими веществами были: [2-[[2-(О-Этоксифенокс)этил]амино]пропил]- 2- метоксифензолсульфонамид (ЭМБС) и 2-[(2-Аминоэтокс)метил]-4-(2-хлорфенил)-1,4-дигидро-6-метил-3,5-пиридин дикарбоновой кислоты 3-этил 5-метиловый эфир; полимерной матрицей выступал акриловый сополимер Eudrogit E-100 и акриловый сополимер сложного состава, содержащий метилметакрилатные, бутилакрилатные, этилгексилакрилатные группировки..

Интерференционная картина формируется при помощи двух полупрозрачных стекол, представляющих собой плоский капилляр. Вещества внутри капилляра приводятся в контакт, и происходит диффузионное смешение компонентов. Вещества совмещали друг с другом при температурах $T=T_{пл}+10^{\circ}\text{C}$. Систему ступенчато с шагом в 10 градусов нагревали и охлаждали. При каждой температуре систему термостатировали и фиксировали полученную интерференционную картину. Обработка полученных данных позволила получить диаграммы фазового состояния для изученных систем.