



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР А. Л. ГУСЕВ

Генеральный директор Института водородной экономики
А/я 683, Саров, Нижегородская обл., 607183, Россия
Тел.: +7 (83130) 97472, 91846; факс: +7 (83130) 63107

Моб. тел. (офисные): +7-961-63-99-126, +7-962-50-77-914; E-mail: gusev@hydrogen.ru

РЕДАКЦИОННЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ

С. М. Алдошин, акад. РАН (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия), зам. главного редактора ISJAEE

В. М. Арутюнян, акад. НАН Армении (Ереванский государственный университет, Ереван, Армения)

Дж. О'М. Бокрис, проф. (Гейнсвилль, США)

В. М. Бузник, акад. РАН (Инновационно-технологический центр РАН, Москва, Россия)

Т. Н. Везироглу (Международная ассоциация водородной энергетики (МАВЭ), Институт чистой энергии Университет Майами, США), зам. главного редактора ISJAEE

Е. А. Гудилин, член-корр. РАН (Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия), зам. главного редактора ISJAEE

Я. Б. Данилевич, акад. РАН (ОЭЭП РАН, Москва, Россия)

А. В. Елютин, акад. РАН (ФГУП «Гиредмет», Москва, Россия)

Г. И. Исаков (Институт физики НАН Азербайджана, Азербайджан), зам. главного редактора ISJAEE

А. С. Коротеев, акад. РАН (ФГУП «Центр Келдыша», Москва, Россия)

Б. Н. Кузык, член-корр. РАН (НИК НЭП, Москва, Россия)

А. М. Липанов, акад. РАН (УдНЦ УрО РАН, Ижевск, Россия)

В. А. Лопота, член-корр. РАН (РКК «Энергия» им. С. П. Королева, Россия)

В. В. Лунин, акад. РАН (МГУ, Москва, Россия)

А. А. Макаров, проф. (ФГУП «НИИХИММАШ», Сергиев-Посад, Россия)

Ч. Марчетти, проф. (Сиени, Италия)

Г. А. Месяц, акад. РАН (Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия)

В. Е. Накоряков, акад. РАН (Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск-90, Россия)

И. М. Неклюдов, акад. НАН Украины (Харьковский физико-технический институт, Харьков, Украина)

В. Н. Пармон, акад. РАН (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия)

Н. Н. Пономарев-Степной, акад. РАН (РНИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия)

О. С. Попель (Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия)

М. А. Прелас, проф. (Университет Миссури-Коламбия, Коламбия, США)

Ю. А. Рыжов, акад. РАН (Международный инженерный университет, Москва, Россия)

П. Сан-Греггар (Университет Тулон-Вара, Франция), зам. главного редактора ISJAEE

А. Я. Столяревский (Центр КОРТЭС, Россия), зам. главного редактора ISJAEE

Ю. Д. Третьяков, акад. РАН (Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия)

Ю. А. Трутнев, акад. РАН (Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ)), зам. главного редактора ISJAEE

В. Е. Фортвов, акад. РАН (Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН, Москва, Россия)

М. Д. Хэмптон (Университет Центральной Флориды, США), зам. главного редактора ISJAEE

А. Ю. Цивадзе, акад. РАН (Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия)

Журнал зарегистрирован Международным центром ЮНЕСКО в 2000 г. (название: «Al'ternativnaâ ènergetika i ècologîâ»), краткое название: «Al'tern. ènerg. ècol.», ISSN 1608-8298.

Тематика журнала одобрена Международной ассоциацией водородной энергетики (МАВЭ) и Международным центром развития водородной энергетики Департамента по вопросам промышленного развития ООН (UNIDO-ICHET).

Награды журнала: Медаль Рентгена (2007 г.), Диплом Фонда им. В. И. Вернадского и Комитета по экологии Государственной думы ФС РФ (2007 г.).

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ.

Журнал включен в каталоги: «Роспечать» (индекс 20487), Объединенный каталог «Пресса России. Российские и зарубежные газеты и журналы» (индекс 41935), «Интерпочта-2003», «Артос-ГАЛ», «Деловая пресса», «Экспресс», «Ермак-Пресс», «Пресс-инфо», «Южно-уральская почта», Красносельское агентство «Союзпечать».

Полные электронные версии статей представлены на сайте Научной электронной библиотеки <http://e-library.ru>, на сайте Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» <http://isjaee.hydrogen.ru>, а также на сайте Международного научного и образовательного портала «Водород» <http://www.hydrogen.ru>.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия (свидетельство ПИ № ФС77-21881) от 14 сентября 2005 г.





EDITORIAL BOARD

EDITOR-IN-CHIEF A. L. GUSEV

Director General of Institute for Hydrogen Economy

Post Box Office 683, Sarov, Nizhny Novgorod region, 607183 Russia

Phone: +7 (83130) 97472, 91846; fax: +7 (83130) 63107

Cell phones (office): +7-961-63-99-126, +7-962-50-77-914; e-mail: gusev@hydrogen.ru

SCIENTIFIC EDITORIAL BOARD

S. M. Aldoshin, Academician RAS (IPCP RAS, Chernogolovka, Russia), deputy editor-in-chief of ISJAE

V. M. Aroutiounian, Academician NAS of Armenia (Yerevan State University, Yerevan, Armenia)

J. O'M. Bockris, Prof. (Gainesville, USA)

V. M. Buznik, Academician RAS (Innovation technology center RAS, Moscow, Russia)

Ya. B. Danilevich, Academician RAS (DBREPE RAS, Moscow, Russia)

A. V. Elyutin, Academician RAS ("GIREDMET", Moscow, Russia)

V. E. Fortov, Academician RAS (Institute of thermal physics of extremal state RAS, Moscow, Russia)

E. A. Goodilin, Member Corresponding RAS (FMS MSU, Moscow, Russia), deputy editor-in-chief of ISJAE

M. D. Hampton (University of Central Florida, USA), deputy editor-in-chief of ISJAE

G. I. Isakov (Institute of Physics of NAS of Azerbaijan, Azerbaijan), deputy editor-in-chief of ISJAE

A. S. Koroteev, Academician RAS (Keldysh Research Center, Moscow, Russia)

B. N. Kuzyk, Member Corresponding RAS (NIK NEP, Moscow, Russia)

A. M. Lipanov, Academician RAS (UdSC UrB RAS, Izhevsk, Russia)

V. A. Lopota, Member Corresponding RAS (S. P. Korolev Rocket and Space Corporation "Energia", Russia)

V. V. Lunin, Academician RAS (MSU, Moscow, Russia)

A. A. Makarov, Prof. (NIICHIMMASH, Sergiev-Posad, Russia)

Ch. Marchetti, Prof. (Sieci, Italy)

G. A. Mesyats, Academician RAS (Physics Institute of them. P. N. Lebedev of RAS, Moscow, Russia)

V. E. Nakoryakov, Academician RAS (Kutateladze Institute of thermophysics SB RAS, Novosibirsk-90, Russia)

I. M. Neklyudov, Academician RAS of Ukraine (Khar'kov Physical Technical Institute, Khar'kov, Ukraine)

V. N. Parmon, Academician RAS (Boreskov Institute of Catalysis of SD RAS, Novosibirsk, Russia)

N. N. Ponomaryov-Stepnoy, Academician RAS (RRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia)

O. S. Popel' (United Institute of High Temperatures of RAS, Moscow, Russia)

M. A. Prelas, Prof. (University of Missouri-Columbia, Columbia, USA)

Yu. A. Ryjov, Academician RAS (International University of Engineering, Moscow, Russia)

P. Saint-Gregoire (Université de Toulon et du Var, France), deputy editor-in-chief of ISJAE

A. Ya. Stolyarevsky (Center CORTES, Russia), deputy editor-in-chief of ISJAE

Yu. D. Tretiakov, Academician RAS (FMS MSU, Moscow, Russia)

Yu. A. Trutnev, Academician RAS (Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute of Experimental Physics (RFNC-VNIIEF), Russia), deputy editor-in-chief of ISJAE

A. Yu. Tsvadze, Academician RAS (A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia)

T. N. Veziroglu (International Association for Hydrogen Energy (IAHE), Clean Energy Research Institute at the University of Miami, USA), deputy editor-in-chief of ISJAE

The journal is registered in UNESCO in ISSN International Centre in 2000. (key title: «Al'ternativnaâ énergetika i ékologiâ», abbreviated key title: «Al'tern. énerg. écol.»), ISSN 1608-8298.

The subjects of the journal are approved by International Association for Hydrogen Energy (IAHE).

The journal has been included into catalogues: "Rospechat" (20487), Joined catalogue "Press of Russia. Russian and foreign newspapers and journals" (41935), "Interpochta-2003", "Artos-GAL", "Business press", "Express", "Ermak-Press", "Press-Info", "Yuzhno-Ural'skaya pochta", Krasnosel'skoe agency "Soyuzpechat".

Journal awards: Röntgen Medal (2007), Award of V. I. Vernadskiy fund and RF State Committee for Ecology (2007).

The journal has been included into the abstract journal and data base VINITI. Information on the journal is annually published in the international reverence system of periodical of current issues "Ulrich's Periodicals Directory".

Full version of papers has been presented at Scientific electronic library <http://e-library.ru>, web-site of International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology <http://isjaee.hydrogen.ru>, and International Information and Education Portal «Hydrogen» <http://www.hydrogen.ru>.

The journal has been registered at Russian Federal Service on Supervision of Observance of the Legislation in Sphere of Mass Communications and Protection of a Cultural Heritage (Certificate PI No FC77-21881) September 14, 2005.

МЕЖДУНАРОДНЫЙ РЕДАКЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: академик РАН В. Е. Фортв

Сопредседатель: член.-корр. РАН Е. А. Гудилин

Члены Международного редакционного комитета (МРК) представлены на стр. 161–165 по закрепленным тематическим направлениям и тематическим секциям

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-КОНСУЛЬТАТИВНЫЙ СОВЕТ РЕДАКЦИИ

Председатель: академик РАН Н. Н. Пономарев-Степной

Сопредседатели: академик РАН В. Н. Пармон,
академик РАН С. М. Алдошин

Члены Международного научно-консультативного совета редакции (МНКСР) представлены на стр. 161–165 по закрепленным тематическим направлениям и тематическим секциям

СОВЕТ ЭКСПЕРТОВ

Председатель: А. В. Ивкин

Сопредседатели: А. Л. Гусев, Б. П. Тарасов, З. Р. Исмагилов

Л. Ф. Беловодский (Россия, Саров)
А. Г. Галеев (Россия, Сергиев Посад)
Е. А. Гудилин (Россия, Москва)
А. М. Домашенко (Россия, Балашиха)
А. В. Ивкин (Россия, Саров)
О. С. Попель (Россия, Москва)
В. А. Хуснутдинов (Россия, Москва)

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОВЕТ РЕЦЕНЗЕНТОВ

Председатель: Т. Н. Везируглу

В. М. Арутюнян (Армения, Ереван)
П. Г. Бережко (Россия, Саров)
М. В. Воробьева (Россия, Москва)
А. Г. Галеев (Россия, Сергиев Посад)
В. А. Гольцов (Украина, Донецк)
Л. Ф. Гольцова (Украина, Донецк)
Е. А. Гудилин (Россия, Москва)
А. Л. Гусев (Россия, Саров)
А. Л. Дмитриев (Россия, С.-Петербург)
А. М. Домашенко (Россия, Балашиха)
О. Н. Ефимов (Россия, Черногородка)
А. В. Ивкин (Россия, Саров)
Г. И. Исаков (Азербайджан, Баку)
З. Р. Исмагилов (Россия, Новосибирск)
Ф. Караосманоглу (Турция, Стамбул)
Я. Клеперис (Латвия, Рига)
В. И. Куприянов (Россия, Балашиха)
Ю. С. Нечаев (Россия, Москва)
А. Т. Пономаренко (Россия, Москва)
О. С. Попель (Россия, Москва)
Л. В. Спивак (Россия, Пермь)
Б. В. Спицын (Россия, Москва)
А. Я. Столяревский (Россия, Москва)
Е. М. Тараева (Россия, Москва)
Б. П. Тарасов (Россия, Черногородка)
Г. Л. Хорасанов (Россия, Обнинск)
М. Д. Хэмптон (США, Орlando)
Ю. М. Шульга (Россия, Черногородка)
Ю. Шунман (Голландия, Делфт)

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Chairman: academician of the RAS V. E. Fortov

Co-Chairman: Member Corresponding of the RAS E. A. Goodilin

Members of the International Editorial Board (IEB) on specified topics and topical sections are presented on pages 166–170

INTERNATIONAL EDITORIAL ADVISORY BOARD

Chairman: academician of the RAS N. N. Ponomaryov-Stepnoy

Co-Chairmans: academician of the RAS V. N. Parmon,
academician of the RAS S. M. Aldoshin

Members of the International Editorial Advisory Board (IEAB) on specified topics and topical sections are presented on pages 166–170

EXPERTS BOARD

Chairman: academician of the RAS A. V. Ivkin

Co-Chairmans: A. L. Gusev, B. P. Tarasov, Z. R. Ismagilov

L. F. Belovodsky (Russia, Sarov)
A. M. Domashenko (Russia, Balashikha)
A. G. Galeev (Russia, Sergiev Posad)
E. A. Goodilin (Russia, Moscow)
A. V. Ivkin (Russia, Sarov)
V. A. Khusnutdinov (Russia, Moscow)
O. S. Popel' (Russia, Moscow)

INTERNATIONAL REVIEWERS BOARD

Chairman: T. N. Veziroglu

V. M. Aroutiounian (Armenia, Yerevan)
P. G. Berezhko (Russia, Sarov)
A. L. Dmitriev (Russia, S.-Petersburg)
A. M. Domashenko (Russia, Balashikha)
O. N. Efimov (Russia, Chernogolovka)
A. G. Galeev (Russia, Sergiev Posad)
V. A. Gol'tsov (Ukraine, Donetsk)
L. F. Gol'tsova (Ukraine, Donetsk)
E. A. Goodilin (Russia, Moscow)
A. L. Gusev (Russia, Sarov)
M. D. Hampton (USA, Orlando)
A. V. Ivkin (Russia, Sarov)
G. I. Isakov (Azerbaijan, Baku)
Z. R. Ismagilov (Russia, Novosibirsk)
F. Karaosmanoglu (Turkey, Istanbul)
G. L. Khorasanov (Russia, Obninsk)
J. Kleperis (Latvia, Riga)
V. I. Kupriyanov (Russia, Balashikha)
Yu. S. Nechaev (Russia, Moscow)
A. T. Ponomarenko (Russia, Moscow)
O. S. Popel' (Russia, Moscow)
Yu. M. Shul'ga (Russia, Chernogolovka)
Yu. Shoonman (Netherlands, Delft)
B. V. Spitsyn (Russia, Moscow)
L. V. Spivak (Russia, Perm')
A. Ya. Stolyarevskiy (Russia, Moscow)
E. M. Tararaeva (Russia, Moscow)
B. P. Tarasov (Russia, Chernogolovka)
M. V. Vorobyova (Russia, Moscow)

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНЫЙ И ДЕЛОВОЙ КЛУБ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И ЭКОЛОГИИ INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND BUSINESS CLUB FOR ALTERNATIVE ENERGY AND ECOLOGY

Международный центр развития водородной энергетики Департамента по вопросам промышленного развития ООН (UNIKK-ICHET)



United Nations Industrial Development Organization
International Centre for Hydrogen
Energy Technologies (UNIKK-ICHET)

Международная ассоциация водородной энергетики (МАВЭ)



International Association
for Hydrogen Energy (IAHE)

Институт водородной экономики (ИВЭ)



Institute of
Hydrogen Economy

Российская академия наук



Russian Academy
of Sciences

Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова (ФНМ МГУ)



Faculty of Materials
Science of MSU (FMS MSU)

Национальная инновационная компания «Новые энергетические проекты»



National Innovation Company
"New Energy Projects"

Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН)



Institute of Problems of Chemical
Physics of RAS (IPChF RAS)

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН



Boreskov Institute
of Catalysis SB RAS

Исследовательский центр им. М. В. Келдыша



Keldysh
Research Center

Российский научный центр «Курчатовский институт»



Russian Research Center
"Kurchatov Institute"

НИИ Научно-производственное объединение «Луч» (НИИ НПО «Луч»)



Scientific Research Institute
Research-and-Production Association "Luch"

Научная электронная библиотека



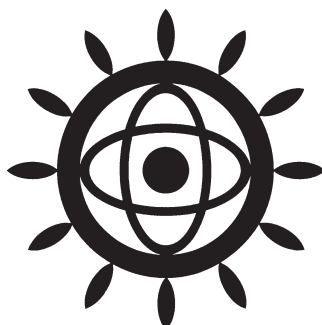
Scientific
Electronic Library



ISJAEE

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» №1 (57) 2008
© 2007 Научно-технический центр «ТАТА»

МАТЕМАТИКА
ХИМИЯ
ФИЗИКА
БИОЛОГИЯ
БИОХИМИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЯ



ТЕРМОДИНАМИКА
ГИДРАВЛИКА
КАТАЛИЗ
КРИОГЕНИКА
МЕХАНИКА
НАНОТЕХНОЛОГИИ

В ЭТОМ НОМЕРЕ

ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА			ЛЕДНИКОВАЯ ЭНЕРГЕТИКА
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ			ТЕРМОЯДЕРНАЯ ЭНЕРГЕТИКА
АТОМНАЯ ЭНЕРГЕТИКА			КРИОГЕННЫЕ И ПНЕВМАТИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ СРЕДСТВА
СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГЕТИКА			ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ И АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
ВЕТРОЭНЕРГЕТИКА			ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛИЯ В ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВАХ
ПРИЛИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭНЕРГЕТИКА МОРСКИХ ТЕЧЕНИЙ			ЮВЕНИЛЬНЫЙ ВОДОРОД В ПРОЦЕССАХ ГЕОТЕКТОНИКИ И ГЕОХИМИИ
ГЕОТЕРМАЛЬНАЯ ЭНЕРГЕТИКА			БОРТОВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ ЭНЕРГИИ
ВЗРЫВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА			ЗАКОНОДАТЕЛЬНАЯ БАЗА
ЭНЕРГИЯ БИОМАССЫ			ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
МАЛЫЕ И МИКРОГИДРО- ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ			ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ			РАБОТЫ АСПИРАНТОВ И СОИСКАТЕЛЕЙ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАТАЛИЗ			ОБРАЗОВАНИЕ И НАУЧНО- ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ЦЕНТРЫ
ТЕРМОГРАДИЕНТНАЯ ЭНЕРГЕТИКА			ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ И УСТРОЙСТВА РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

СОДЕРЖАНИЕ



На 1-й стр. обложки: Лаурат Главной премии Института водородной экономики – 2007, аспирант ФНМ МГУ Анастасия Вадимовна Григорьева



Учредитель, издатель и редакция
Научно-технический центр «ТАТА»
Генеральный директор А. Л. Гусев
E-mail: gusev@hydrogen.ru
Почтовый адрес:
607183, Россия, Нижегородская обл.,
Саров, а/я 687, НТЦ «ТАТА»
Тел.: 8 (83130) 63107, 97472, факс: 8 (83130) 63107
Моб. тел.: +7-962-50-77-914
<http://www.hydrogen.ru>



Основной партнер
Институт водородной экономики
Генеральный директор А. Л. Гусев
E-mail: gusev@hydrogen.ru
Почтовый адрес:
607183, Россия, Нижегородская обл., Саров, а/я 683
Тел.: 8 (83130) 91846, факс: 8 (83130) 63107
Моб. тел.: +7-961-63-99-126
<http://www.hydrogen.ru>

Ежемесячный рецензируемый журнал. Все права принадлежат НТЦ «ТАТА». Перепечатка материалов только с разрешения НТЦ «ТАТА». Статьи реферируются в ВИНИТИ, в Международном научном журнале «Письма в Альтернативную энергетику и экологию», рецензируются, аннотируются и депонируются

Заведующий редакцией, гл. редактор
сайта <http://isjaee.hydrogen.ru>
Александр Леонидович Гусев
(Россия, Саров)
E-mail: gusev@hydrogen.ru,
redactor@hydrogen.ru

Менеджер по подписке, информационное обеспечение, маркетинг, реклама
Татьяна Николаевна Кондырина
(Россия, Саров)

Художественный редактор
Виктор Иванович Немышев (Россия, Саров)

Литературный редактор
Елена Геннадиевна Юткина
(Россия, Саров)

Редактор
Боброва Александра Анатольевна
(Россия, Саров)

Корректор
Нелли Евгеньевна Плавинская
(Россия, Саров)

Переводчик
Елена Эдуардовна Колтунова
(Россия, Саров)

Научный обозреватель
Ольга Борисовна Баклицкая-Каменева
(Россия, Москва)

Компьютерный дизайн, верстка:
Павел Андреевич Чабан (Россия, Саров)
Наталья Юрьевна Зимакова (Россия, Саров)

Web-дизайнер сайта
<http://isjaee.hydrogen.ru>
Павел Андреевич Чабан (Россия, Саров)

Главный бухгалтер
Наталья Валерьевна Чиркова (Россия, Саров)

CONTENTS

1st page of cover: Post-graduate student of FMS MSU Anastasiya Vadimovna Grigorieva, the winner of the Supreme Prize 2007 of the Institute of Hydrogen Energy



Founder and publisher

Scientific Technical Centre "TATA"
General manager A. L. Gusev
E-mail: gusev@hydrogen.ru
607183, Russia, Nizhni Novgorod region, Sarov,
P.O.B. 687, STC «TATA»
Ph.: +7 (83130) 63107, 97472, fax: +7 (83130) 63107
Cell phone: +7-962-50-77-914
<http://www.hydrogen.ru>



General cooperation

Institute for Hydrogen Economy
General manager A. L. Gusev
E-mail: gusev@hydrogen.ru
607183, Russia, Nizhni Novgorod region, Sarov,
P.O.B. 683
Ph.: +7 (83130) 91846, fax: +7 (83130) 63107
Cell phone: +7-961-63-99-126
<http://www.hydrogen.ru>

Monthly reviewed journal. All rights reserved at STC «TATA». Any form of reproduction may be allowed only with the explicit authorization of the STC «TATA». Papers are abstracted by VINITI, by International journal "Letters in ISJAEE" reviewed, annotated and deposited.

Chief-in-Board, Editor-in-Chief

of <http://isjaee.hydrogen.ru>
Alexander Leonidovich Gusev (Russia, Sarov)
E-mail: gusev@hydrogen.ru,
redactor@hydrogen.ru

**Subscription, information, marketing,
advertising**

Tatiana Nikolaevna Kondryina (Russia, Sarov)

Art-Editor

Viktor Ivanovich Nemyshev (Russia, Sarov)

Sub-Editors:

Yelena Gennadievna Yutkina
(Russia, Sarov)
Bobrova Alexandra Anatolievna
(Russia, Sarov)

Proof-reader

Nelli Yevgenievna Plavinskaya
(Russia, Sarov)

Translator

Elena Eduardovna Koltunova
(Russia, Sarov)

Scientific Reporter

Ol'ga Borisovna Baklitskaya-Kameneva
(Russia, Moscow)

Computer design:

Pavel Andreevich Chaban (Russia, Sarov)
Nataliya Yurievna Zimakova (Russia, Sarov)

Web design of <http://isjaee.hydrogen.ru>

Pavel Andreevich Chaban (Russia, Sarov)

Accountant general

Nataliya Valer'evna Chirkova (Russia, Sarov)

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К РАЗВИТИЮ НАНОТЕХНОЛОГИЙ, НАНОМАТЕРИАЛОВ И ПОДГОТОВКЕ КАДРОВ ДЛЯ НАНОИНДУСТРИИ

чл.-корр. РАН **Е. А. Гудилин**, академик РАН **Ю. Д. Третьяков**

Member of the International Editorial Board

Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, Москва, 119992

Тел.: 939-47-29, факс: 939-09-98, e-mail goodilin@inorg.chem.msu.ru



Гудилин
Евгений
Алексеевич

Сведения об авторе: профессор МГУ им. М. В. Ломоносова, чл.-корр. РАН, зам. декана факультета наук о материалах МГУ, лаборатория неорганического материаловедения Химического факультета МГУ.

Образование: Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова.

Область научных интересов: неорганические функциональные материалы, гибридные неорганно-органические материалы, нитевидные кристаллы, наноматериалы.

Публикации: 150 научных публикаций.

Сведения об авторе: доктор хим. наук, заведующий лабораторией, заслуженный профессор МГУ им. М. В. Ломоносова, академик РАН, декан факультета наук о материалах МГУ.

Образование: химический факультет, Ростовский государственный университет (1954 г.).

Область научных интересов: создание функциональных материалов, включая новые типы нанокмозитов, твердых электролитов, магнитных полупроводников, высокотемпературных сверхпроводников.

Публикации: свыше 600 научных трудов, 60 патентов и авторских свидетельств.



Третьяков
Юрий
Дмитриевич

Исследовательские работы последних 10–15 лет открыли важную роль нанотехнологий в различных областях науки и техники (информационных технологиях, медицине, физике, химии, материаловедении, биологии, экологии и т. д.). Произошла своеобразная революция, поскольку нанотехнологический подход означает целенаправленное регулирование свойств объектов на надмолекулярном уровне, что не было реализуемо еще несколько лет назад. Управляя размерами и формой наноструктур, можно в определенных рамках придавать таким материалам совершенно новые, практически выгодные свойства, резко отличающиеся от имеющихся у обычных материалов. В силу этого возникновение нанотехнологий означает качественный скачок в философии получения практически важных веществ, сложных устройств и систем, размеры которых находятся в диапазоне размеров надмолекулярных образований. Нанотехнологии — чрезвычайно сложная, профессиональная, междисциплинарная область, объединяющая на равных усилия дипломированных химиков, фи-

зиком, материаловедов, математиков, медиков, специалистов в области вычислительных методов и др. Лишь междисциплинарные коллективы способны обеспечить нанотехнологический прорыв. В области наноматериалов удивительным образом переплетены как глубоко фундаментальные научные основы, так и прорывные аспекты практического использования человеческих знаний. Развитие нанотехнологий (НТ) внесет большой вклад в формирование основных направлений успешного развития Российской Федерации в ближайшем и более отдаленном будущем. Нанотехнологии, являясь междисциплинарной и «прибороемкой» областью исследований, в отличие от обычных технологий принципиально отличаются повышенной «наукоемкостью» и затратностью, необходимостью высокоинтеллектуальной и экспертной деятельности, и поэтому в них резко снижена вероятность обычного пути решения проблем методом «проб и ошибок», который традиционно используется во многих прикладных разработках. Поэтому путь от лаборатории к наноинду-



стрии, несомненно, является более сложным, чем при выходе на промышленное производство «обычных» продуктов.

19 декабря завершилось Общее собрание Российской академии наук, на котором одним из основных вопросов было обсуждение предложений о фундаментальных исследованиях Российской академии наук в области наносистем, наноматериалов, нанотехнологий, а также преобразований, направленных на подготовку высококвалифицированных кадров для развивающейся в России nanoиндустрии. Это событие нельзя не отметить, поскольку впервые столь представительное научно-экспертное собрание дало первые формулировки тех направлений развития нанотехнологий в Российской Федерации, которые следует реализовать и с фундаментальной, и с прикладной точек зрения.

С информацией о программе Российской академии наук в области нанотехнологий выступил вице-президент РАН, лауреат Нобелевской Премии, академик Ж. И. Алферов. Он рассказал о работе Комиссии РАН по нанотехнологиям, председателем которой он являлся. Основными задачами Комиссии служили выработка основных направлений исследований, координация, выработка критериев и обоснование уровней материального обеспечения исследований в области нанотехнологий. Членами Комиссии был подготовлен первый вариант Программы фундаментальных исследований в области нанотехнологий. Предложения об участии в Программе поступили от 8 отделений РАН (всего 9 отделений). Все предложения рассматривались на заседаниях специальных секций, при этом было выделено несколько основных направлений и их кураторов:

- физика наноструктур — академик Ж. И. Алферов;
- наноэлектроника — академик А. Л. Асеев;
- наноматериалы — академик Е. Н. Каблов;
- нанобиотехнологии — академик Р. В. Петров;
- нанодиагностика — член-корр. РАН М. В. Ковальчук;
- образование — академик В. А. Садовничий.

Академик Ж. И. Алферов коротко рассказал о целях и задачах исследований по каждой из секций, привел примеры последних разработок в области наноструктур, проводимых в разных институтах РАН России, а также обозначил суммы финансовой поддержки, которые в совокупности сопоставимы и даже превышают суммы, выделяемые на формирование Государственной Корпорации Роснано. Тем не менее, для продвижения России в области наноструктур размеры поддержки должны быть именно такими. По мнению Ж. И. Алферова, «развитие нанотехнологий — самый важный вопрос для страны». Успешное продвижение в этом направлении позволит ком-

пенсировать России ее промышленное и научное отставание, накопленное за предшествующие годы. Как логичное следствие доклада Ж. Алферова, Общее Собрание РАН согласилось с тем, что Комиссия по формированию программы развития нанотехнологий должна продолжить свою работу уже на постоянной основе в силу того, что возникает большое количество важнейших вопросов, которые необходимо решать на приоритетной основе. Общее Собрание РАН также проголосовало за то, чтобы переименовать Отделение информационных технологий и вычислительной техники в Отделение нанотехнологий и информационных технологий (под рук. академика Е. Велихова). Для эффективной работы в области наноматериалов и нанотехнологий предполагается получить вакансии для 10 академиков и 20 членов-корреспондентов РАН.

Если рассматривать методологически основные понятия, относящиеся к области нанотехнологий, то сначала следует определить, что же такое диапазон «нано». Наноуровень — один из самых важных отрезков «пятого измерения» (пространственной шкалы), его принципиальное значение заключается в том, что на нем реализуются практически важные химические и физические взаимодействия. В действительности любые объекты и материалы следует изучать в разных пространственных масштабах, особенности структуры и свойств материалов на которых (структурная иерархия) лишь в неразрывной совокупности определяют его конечные свойства, важные для фундаментальных исследований и практики. Кроме макроуровня (объект в целом) и атомарного уровня (определяющего фундаментальные характеристики вещества), обычно выделяют масштабный уровень «микро» (характерный размер — микроны), который задает так называемые структурно-чувствительные свойства материала. Большую роль часто играет и субмикронный масштаб. Международный союз чистой и прикладной химии (IUPAC) установил, что если хотя бы по одному измерению размер объекта меньше 100 нм (0,1 мкм), то мы говорим о наносистеме — это и есть уровень наномасштабов. Логичнее было бы определить, что «настоящее нано» начинается с момента появления наноэффектов — изменений физических свойств веществ, связанных с переходом к этим масштабам. Таким образом, в конечном счете, для создания наноматериалов оказывается важным не только их состав (определяющий основные свойства), размер («модифицирующий» свойства), но и «размерность» (делающая частицы неоднородными) и упорядочение в системе (усиление, «интеграция» свойств в ансамбле нанообъектов).

Указанная особенность характерна для нанотехнологий — новое качество, как правило, по-

лучается только при правильно организованной структуре на более крупных масштабах, чем нано.

Таким образом, «нанодиапазон» — участок пространственной шкалы 1—100 нм, в котором реализуются основные взаимодействия в **наносистемах** и который ограничивает сверху и снизу геометрические размеры **нанообъектов** по одному или нескольким измерениям. При этом, принято говорить, что вещество находится в «наносостоянии», если проявляются свойства, отличные от химических, физических или биологических свойств макросостояния (объемного состояния) вещества. Объекты, все размеры которых меньше 1 нм, относятся к области деятельности того или иного *классического* раздела химии, физики и пр. Объекты, все размеры которых больше 100 нм, относятся к микро- и макро-объектам и рассматриваются, в лучшем случае, как дисперсные системы, не проявляющие особенности наносостояния.

«**Нанотехнологии**» — совокупность химических, физических или искусственных биологических процессов, позволяющих контролируемо оперировать с нанообъектами, формирующими те или иные материалы, устройства или технические системы. Особенностью нанотехнологий является широкое использование процессов самоорганизации, самосборки и темплатного синтеза, которые могут в сложно организованной системе привести к формированию необходимых упорядоченных структур (**наноструктур**), проявляющих требуемые практически важные (**функциональные**) свойства.

Наноматериалы (НМ) — продукты нанотехнологий, материалы, практически важные (функциональные) свойства которых определяются химическим составом, структурой, размером, размерностью и упорядочением составляющих их фрагментов, размер которых принадлежит нанодиапазону. Получение наноматериалов с уникальными свойствами, как правило, основано на формировании тех или

иных структур, причем часто — иерархических, полезные функции которых определяются не только наноуровнем, но также и другими уровнями структуры.

Естественным способом получения наноматериалов могут являться самосборка и самоорганизация. Организация (возникновение упорядочения) при самосборке контролируется, главным образом, конкуренцией различных сил взаимодействия, часто молекулярной природы, наподобие гидрофильных – гидрофобных взаимодействий, сил гравитации, Ван-дер-Ваальсовых или кулоновских взаимодействий. Самосборка («консервативная самоорганизация») – процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру. Самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе, за счет многочисленных и многовариантных взаимодействий компонентов на низких уровнях, на которых существуют свои, локальные, законы взаимодействия, отличные от коллективных законов поведения самой упорядочивающейся системы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу энергий взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких структурных уровнях.

Все многообразие НМ целесообразно классифицировать на следующие группы:

- **объемные (3D) наноструктурированные материалы**, формируемые в результате термических, механических воздействий (металлы и сплавы с ультрамикроразмерной структурой, спинодальный распад в стеклообразных материалах или твердых растворах) или спекания предварительно компактируемых массивов наночастиц (нанокерамика);

- **наноструктурированные планарные материалы 2D**, включая тонкие и толстые пленки и покрытия, продукты нанопечатной литографии и самособирающиеся монослои;

- **наноструктурированные (1D) материалы**, в том числе нанотрубки, нановолокна, наноагрегаты и нанопроволоки, формируемые из пересыщенного пара, раствора или в результате электрохимических процессов;

- **нанодисперсные (0D) материалы** (нанопорошки, нанокристаллы, квантовые точки), получаемые в результате механического измельчения объемных объектов, путем кристаллизации пересыщенных систем (из пара, жидких фаз — водных и неводных растворов или расплавов), а также нанокластеры, создаваемые самосбор-



Рис. 1. Факторы, определяющие свойства наноструктурированных материалов

Fig. 1. Factors, governing the properties of nano-structured materials



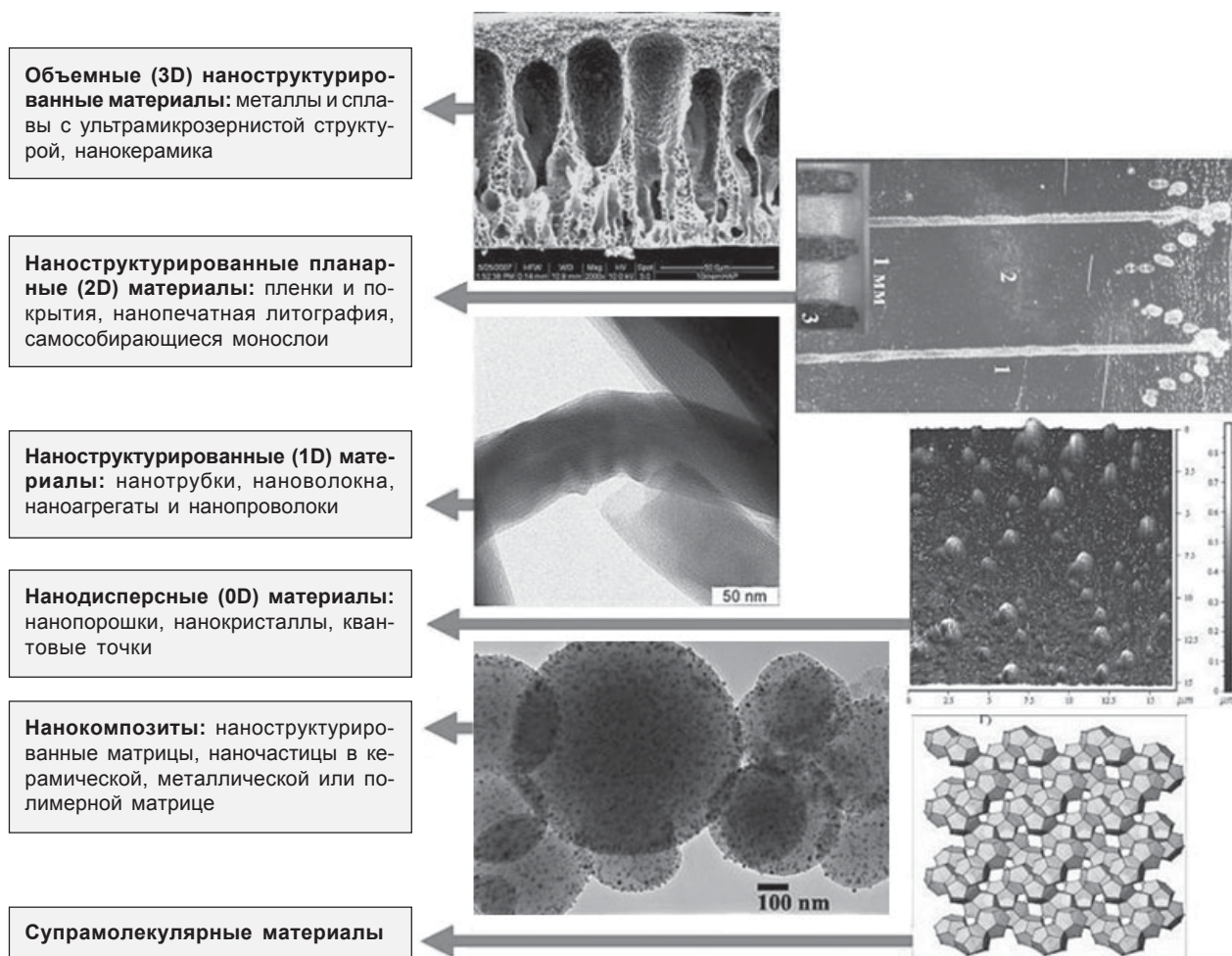


Рис. 2. Классификационная схема и примеры различных классов наноматериалов
 Fig. 2. Classification scheme and examples of different nano-material classes

кой или стабилизируемые благодаря разнообразным темплатам;

- **наноконпозиты**, состоящие из мезопористой матрицы с 1D-каналами или 2D-слоями, заполненными нанофазой, или нановискеров, нанотрубок и наночастиц в полимерной, металлической или керамической матрице;

- **супрамолекулярные материалы**, формируемые из более простых молекул с целью создания молекулярных устройств или машин, имитирующих биологические процессы в живых организмах.

В качестве важнейших направлений фундаментальных и практико-ориентированных фундаментальных исследований наноматериалов группа экспертов под руководством академика Е. Н. Каблова сочла возможным поддержать следующие предложенные авторами настоящей статьи направления.

Фундаментальные химические, физико-химические и механические особенности наносостояния, включая влияние размерного фактора, анизотропии и размерности, морфологические и структурные особенности наноструктур:

- 1) физико-химическая природа морфологического многообразия наноструктур, включая наночастицы, нанотрубки, нанокластеры, наноленты, нановискеры и тетраподы;

- 2) исследование кросс-корреляции магнитных и оптических свойств наноматериалов, включая оксидные, галогенидные, халькогенидные, металлические и неметаллические фотонные кристаллы;

- 3) изучение природы нелинейной динамики каталитической и сорбционной способности веществ при переходе от совершенных кристаллов к наноструктурированным состояниям;

- 4) особенности электронного и ионного транспорта в наноструктурированных системах;

- 5) природа морфологического и полиморфного многообразия супрамолекулярных веществ, включая фуллерены и их производные;

- 6) дефектообразование в объемных и планарных наноматериалах;

- 7) закономерности эволюции электрических, магнитных, оптических и теплофизических свойств нанодисперсных веществ и материалов в процессе формирования последних из парообразных и жидких сред, включая сверхкритические.

Новые подходы к созданию наноматериалов, включая процессы самосборки и самоорганизации:

1) механизмы формирования наноматериалов в результате консервативной и диссипативной самоорганизации;

2) исследование процессов образования и трансформирования наноструктурированных простых и сложных веществ в результате временной («темпоральной») эволюции;

3) синергизм физико-химических воздействий как путь к созданию новых поколений наноматериалов;

4) механизмы формирования объемных наноструктурированных материалов в результате спинодального распада и кристаллизации аморфных фаз;

5) формирование пространственно-упорядоченных массивов наночастиц с использованием твердофазных нанореакторов;

6) разработка металлокомплексных наноразмерных катализаторов, предназначенных для создания перспективных полимерных материалов и для тонкого органического синтеза;

7) принципы инженерии заменителей костных тканей, основанной на создании новых типов гибридных материалов;

8) фундаментальные основы создания новых поколений термоэлектрических материалов на основе «наноблочных» и «наноклеточных» структур;

9) механизмы образования магнитных наноструктурированных материалов из стеклообразных прекурсоров;

10) физико-химические методы создания искусственных наноструктур в пространственно-ограниченных коллоидных системах, основанные на опыте функционирования живых систем;

11) процессы крейзинга полимеров в жидких средах как путь создания новых типов нанокompозитов;

12) формирование наносистем, нанокompозитов и наноустройств на основе краунзамещенных порфиринов и фталоцианинов;

13) фундаментальные основы создания нанокompозитов на основе термопластичных полимеров;

14) исследование путей создания «умных» (магнитоуправляемых) наноматериалов для применения в биологии и медицине;

15) фундаментальные основы создания наноструктур сенсорных систем;

16) темплатный синтез одно-, двух- и трехмерных наноматериалов с функциональными и полифункциональными свойствами;

17) координационные соединения как прекурсоры наноструктурированных материалов с различной размерностью.

Исследование взаимодействий в ансамблях наночастиц:

1) термодинамика ультрадисперсных систем, включая коллоидные растворы;

2) исследование закономерностей формирования и поведения наножидкостей;

3) изучение природы синергизма составных частей нанокompозитов на основе металлических, полимерных и керамических матриц и наполнителей, а также углеродных нанотрубок;

4) принципы функционализации текстильных тканей с защитными свойствами по отношению к термическим, химическим, световым и биологическим воздействиям;

5) механизмы химических и структурных превращений в наносистемах, включая углеродные и оксидные нанотрубки;

6) развитие молекулярной механики наночастиц, перемещающихся под влиянием внешних воздействий;

7) механизм процессов на поверхности твердых тел, покрытых наночастицами;

8) физико-химия взаимодействия магнитных и полупроводниковых наночастиц, включая квантовые точки, с компонентами биоактивных жидкостей и клеточных мембран;

9) эволюция наносистем под воздействием градиентов температуры, давления или химического потенциала компонентов;

10) иерархия и взаимосвязь нано-, мезо-, микро- и макроуровней структуры в объемных материалах.

Моделирование наноматериалов и процессов их формирования:

1) моделирование процессов формирования различных типов наноструктур и наноматериалов в квазиравновесных и сильно неравновесных условиях;

2) дизайн и математическое моделирование наноструктурированных конструкционных материалов с рекордными параметрами, в том числе, с использованием супер-компьютеров;

3) развитие теории прочности, пластичности и деформации объемных и планарных наноструктурированных материалов.

Возможно, что данный перечень мог бы быть существенно пополнен, в частности, за счет предложений, сделанных ранее членом-корреспондентом РАН И. В. Мелиховым и другими членами академического сообщества.

В то же время, следует отметить, что понятие «нанотехнологии» не является универсальным. Нанотехнологии имеют различный смысл, значимость и наукоемкость в зависимости от их *практического приложения* к той или иной области человеческой деятельности. Иными словами, нанотехнологии применимы в различной степени практически во всех значимых областях промышленности и повседневной жизни,



однако методы и целесообразность их применения, а также способы использования их результатов могут кардинально различаться. Кроме того, нанотехнологии со временем претерпевают естественную эволюцию. Так, можно выделить нанотехнологии, отнесем их условно к группе А, которые известны уже давно, но которые только сейчас начали относить к нанотехнологиям. К этой же группе можно отнести технологические приемы, которые уже разработаны или требуют незначительного улучшения для доведения до оптимального состояния, практически не требуют генерации новых знаний, в том числе фундаментальных, а также не нуждаются в проведении интенсивных научных исследований современного уровня; такие нанотехнологии, как правило, работают с хорошо известными дисперсными или ультрадисперсными системами и не нуждаются в использовании «наноэффектов», изменяющих размерно-зависимые физические свойства нанобъектов. Эти технологии могут быть многотоннажными и дать сиюминутный экономический эффект. К указанным нанотехнологиям часто (но не всегда) относятся разработки современных конструкционных материалов для гражданской авиации, автомобилестроения, судостроения. Это «наноструктурированные» объемные наноматериалы (чаще всего сплавы), композиты на основе керамики и полимеров, содержащие нанобъекты (чаще всего карбиды, оксиды, углеродные наноматериалы), стеклокерамика и пр. В строительстве к таким «нанотехнологиям» относят «нанобетон», различного сорта улучшенные лаки и краски. В сельском хозяйстве с помощью КНТ пытаются изменить структуру почв, делая их плодороднее, а также вводя различные более активные формы удобрений (в дисперсном или микрогранулированном состоянии). К относительно известной форме КНТ относится производство фильтров для очистки воды и создание различных пропиток для одежды, изменяющих ее свойства. Многие из этих КНТ могут иметь «двойное назначение».

Нанотехнологии *группы В* (наукоемкие нанотехнологии) — нанотехнологии, основанные на генерации новых знаний, прорывных идей, использовании самого современного синтетического и аналитического оборудования. Они не могут быть воплощены в промышленное производство немедленно, однако способны создать задел как для развития новых отраслей производства высокотехнологичных материалов и устройств (товаров), так и новой интеллектуальной собственности, которая не защищена еще патентами других стран и поэтому официально может стать именно российской (если вовремя успеть это сделать). К основным областям, где требуется создание таких материалов, относятся здравоохранение (наномедицина, диагностика

с помощью новых контрастных препаратов, систематическое исследование токсичности различных нанобъектов, создание надежных биоматериалов и имплантантов с контролируемыми свойствами, создание наноматериалов — фотокатализаторов, сорбентов и пр. — для экологических целей, создание безопасных косметических средств и БАД, одежды и перевязочных материалов с целенаправленно модифицированными свойствами), энергетика (водородная, солнечная, топливные элементы, химические источники тока повышенной емкости и живучести, новые каталитические системы для нефтепереработки, экономичных светоизлучающих элементов, длинномерных тонкопленочных высокотемпературных сверхпроводников второго поколения), электроника (сверхминиатюрные базовые элементы, наноэлектроника и молекулярная электроника, фотоника, спинтроника, хранение, преобразование, передача и отображение информации). Срок внедрения может составлять 3–10 лет.

Нанотехнологии *группы В* или нанотехнологический форсайт (*foresight* — предсказание) — это развитие фундаментальных исследований в области нанотехнологий на отдаленную перспективу, поиск новых эффектов, принципов функционирования, пока еще не существующих материалов, работа на опережающее развитие нанотехнологий в РФ. НТФ должен являться неотъемлемой частью политики в области нанотехнологий для обеспечения их долгосрочного поступательного развития, независимого от достижений других стран. Фактически, НТФ создает интеллектуальный потенциал, формирует научный задел для будущих поколений, обеспечивая опережающее развитие фундаментальных разработок. В качестве дополнительных компонентов НТФ должен иметь инфраструктуру хранения и доступа к современным базам знаний (патентные базы данных, базы данных периодических изданий, ГОСТы, описание конструкторских разработок, пресс-релизы компаний, свежие результаты конференций и выставок), а также группы высококвалифицированных экспертов, которые могли бы проводить анализ и синтез подобной информации для разработки прорывных направлений развития. Наконец, собственно нанотехнологии — лишь верхушка айсберга, их прикладная, инженерная (инновационная) реализация непосредственно связана с развитием фундаментальных аспектов нанотехнологий (*nanoscience* — нанонаука) и способов исследования (сертификации, метрологии) нанобъектов.

Под руководством ректора МГУ, академика В. А. Садовниченко с участием авторов статьи и других членов ВУЗовского сообщества была подготовлена концепция программы развития в РФ

системы образования в области нанотехнологий. Стратегически развитие нанотехнологий теснейшим образом связано с развитием системы подготовки и целенаправленного воспроизводства высококвалифицированных кадров нового поколения, способных решить любые амбициозно поставленные задачи, а также выработать фундаментально новые подходы, опережающие время. Последняя линия — линия опережающего развития — наиболее важна и наиболее приемлема для Российской Федерации, поскольку базируется не на уже известных и, как правило, запатентованных в других странах приемах улучшения качества существующих изделий и продуктов за счет использования нанотехнологий, а на генерации новых знаний в наиболее перспективных областях науки и техники и создании принципиально новых материалов, реализующих новые для промышленности физические или физико-химические принципы функционирования материалов и устройств. Именно такие принципы и продукты их реализации в виде технологий и изделий пока еще могут быть защищены российскими и международными патентами как неотъемлемая интеллектуальная собственность РФ с высоким потенциалом коммерциализации в России и в рамках значительно более широкого международного рынка.

Осуществление этой генеральной линии, в свою очередь, невозможно без немедленного развития системы нанотехнологического образования как на уровне вновь поступающих в ВУЗы студентов, так и на уровне магистратуры, аспирантуры, докторантуры, адресной поддержки перспективных исследований молодых ученых. Молодые исследовательские кадры — тот богатый человеческий ресурс, опора на который может позволить ответить на мировые вызовы и осуществить поставленные перед российским обществом важнейшие задачи. Для успешной реализации нанотехнологического проекта абсолютно необходим стабильно функционирующий механизм подготовки научных кадров, причем далеко не только инженерного, но и, в основном, фундаментального профиля. Именно это должно обеспечить перспективу устойчивого развития нанотехнологий в Российской Федерации, и без этого Россия останется зависимой от Запада даже при экстраординарно больших капиталовложениях непосредственно в «отрасль нанотехнологий». И в этом плане ведущие ВУЗы РФ способны сохранить то лучшее, что было заложено в отечественной системе образования и пополнить последнее междисциплинарностью и способностью владеть современным синтетическим и диагностическим инструментарием.

Российская наука и инновационные компании не должны развивать тупиковые направления и сосредоточиться на наиболее перспективных. Многие из этих направлений входят в так

называемые критические технологии, однако, очевидно, в них не входят и не могут сейчас войти те направления, которые еще только будут открыты и обнаружены в будущем. Формирование новых (скорее всего, гораздо более перспективных, чем существующие) направлений развития нанотехнологий возможно лишь в результате научного поиска, расширения фронта исследований и их интенсивности за счет подготовки молодых (мотивированных и активных) и переподготовки существующих (опытных) научных кадров, которые должны быть важнейшей составляющей борьбы за приоритет России в области нанотехнологий.

Развитие образовательной составляющей нанотехнологий призвано также решить несколько других приоритетных задач. Одна из них — формирование устойчиво положительного общественного мнения о наноматериалах и нанотехнологиях. Этот эффект не может быть достигнут никаким другим способом (исключая, разумеется, выполнение конечной цели по повышению уровня и качества жизни за счет нанотехнологий), поскольку любые PR-акции, основанные на «незнании» или «вере» в речи выдающихся политиков и др., имеют достаточно краткосрочный эффект, который может быть сведен на нет любой недобросовестной информационной кампанией. В свою очередь, положительное общественное мнение мотивирует новых молодых исследователей на выбор дальнейшей карьеры и активную научно-исследовательскую деятельность. Формирование кадров решает также проблему комплектации аналитических, сертификационных центров, центров коллективного пользования, которые используют в своей работе сложное современное дорогостоящее оборудование. Наконец, развитие дополнительных образовательных услуг само по себе может явиться коммерчески и морально оправданным источником дополнительных средств на развитие нанотехнологий. С политической точки зрения, создание сильных федеральных образовательных центров в области нанотехнологий способно повысить авторитет РФ в целом на международном уровне, особенно в условиях завершения процесса присоединения к Болонскому соглашению. Дополнительным эффектом от создания таких сертифицированных центров будет являться уменьшение оттока «мозгов» из Российской Федерации и приток слушателей из стран Азии, Европы, Китая и СНГ, что укрепит международное сотрудничество в области образования и науки, а также обеспечит контингент высококлассных специалистов для нанотехнологической отрасли, включая развитие малого, среднего бизнеса, стартап компаний и пр. Развитие «нанообразования» и подготовки кадров будет, очевидно, способствовать также эффективному функционированию центров



трансфера технологий и технопарков, которые являются удачным механизмом превращения фундаментальных научных идей в защищенную интеллектуальную собственность и конкурентоспособные высокотехнологичные изделия.

Таким образом, стратегические направления развития образования в области наноматериалов, наносистем и нанотехнологий можно сформулировать следующим образом:

1) осуществить предсказательный, опережающий отбор приоритетных направлений развития образовательных программ в области нанотехнологий с учетом мнения ведущих ученых и работодателей, конкурентоспособности и востребованности, в первую очередь, на внутреннем рынке, а также с учетом опыта Европы, США, Японии;

2) в кратчайший срок создать научно-образовательные центры федерального значения с правом ведения основных образовательных программ по федеральным государственным образовательным стандартам нового поколения, реализации программ повышения квалификации, переподготовки, дополнительного и довузовского образования, оснатив их современным оборудованием для проведения исследований (в форме центров коллективного пользования, учебных практикумов и пр.), современными средствами преподавания (медиа-, видеооборудование, защищенные компьютерные сети, СУБД и пр.), мультимедиами, другой инфраструктурой, необходимой для подготовки аттестованных специалистов, проведения небольших конференций, публичных лекций и пр., финансовыми средствами, необходимыми для поддержания всего вышеперечисленного, а также для набора ведущего профессорско-преподавательского состава, приглашенных зарубежных преподавателей и бывших

соотечественников из ведущих мировых научных центров;

3) создать целостную образовательную систему подготовки нового поколения исследователей, обладающих междисциплинарными фундаментальными знаниями и владеющих новейшим синтетическим и диагностическим оборудованием, используемым в нанотехнологиях. Подготовка и реализация образовательных программ должна вестись совместно (интеграционно) силами специалистов нескольких факультетов (химического, физического, биологического, геологического, механико-математического, вычислительной математики и кибернетики и пр.) или же факультетами, с самого начала имеющими междисциплинарную материаловедческую направленность (факультет наук о материалах МГУ и т. д.);

4) создать и реализовать целостную систему подготовки всего российского общества к переменам, связанным с развитием нанотехнологий и использованием нанопродуктов, включая соответствующие школьные курсы, выпуск научно-популярной литературы, телевизионные передачи, интернет-олимпиады, фестивали науки и прочее.

Эти и другие ассоциированные с ними меры являются фактически мерами немедленного действия, мерами приоритетной реализации, поскольку именно сейчас сложилась обстановка, в которой в условиях профицита федерального бюджета, повышения доверия к науке и существенного уменьшения оттока талантливой молодежи за пределы Российской Федерации становится возможным предложить наиболее талантливым и дееспособным слоям Российского научного сообщества реальные перспективы вложений их энергии, идей и научного потенциала.



ГАЗЕТА «МОСКОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»: «НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ БУМ». ЖИЗНЬ ФНМ МГУ (ИНТЕРВЬЮ АКАДЕМИКА РАН Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВА)

Участие различных факультетов Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова в нашумевшем инновационном образовательном проекте (ИОП) уже привело к разработке новых образовательных программ, повышению технической оснащенности, развитию исследовательской составляющей учебного процесса. Все это, конечно, прекрасно, а главное, красиво и убедительно звучит. Тем не менее, полноценная реализация проекта «Формирование системы инновационного образования в МГУ» требует претворения в жизнь новых идей, которые носят прикладной или образовательный характер. Все это много проще осуществлять негуманитарным факультетам. Однако, пожалуй, единственным факультетом МГУ, деятельность которого априори полностью «укладывается» в рамки инновационного проекта, является факультет наук о материалах.

Успешно функционирующий уже на протяжении шестнадцати лет ФНМ в своей работе становится с каждым годом все востребованнее. Ранее непонятные многим слова «нанотехнологии», «наноматериалы» в XXI-ом веке являются «правителями» развитых экономик наряду с пресловутым «устойчивым развитием». После же определения Президентом России нанотехнологий как одного из приоритетных направлений развития науки, технологии и техники РФ, обсуждения вероятного проекта строительства соответствующего Центра становится ясно, что в России наступил «нанотехнологический бум».

В рамках данного бума деятельность ФНМ не перестает удивлять. Сотрудники и учащиеся факультета генерируют новые, весьма интересные, идеи с невероятной скоростью. Как говорится, успевай только реализовывать. Дорогого стоит хотя бы выпуск (начиная с лета 2006 г. года) ежемесячного рекламного-информационного бюллетеня «Нанометр», где освещены происходящие на факультете события, научные достижения в области наноматериалов и нанотехнологий. С февраля 2007 г. совместно с компанией Samsung ФНМ запустил новый Российский портал по нанотехнологиям «Нанометр. Нанотехнологическое сообщество». В конце мая-июня факультет инициировал проведение первой Всероссийской Интернет-олимпиады «Нанотехнологии — прорыв в Будущее!». Все это происходит на фоне прикладных исследований, разработок, выполнения конкретных государственных контрактов в рамках Федеральной целевой научно-технической программы.

В то же время, нельзя не опасаться и возможной переоценки роли нанотехнологий, являющихся будто бы панацеей от всех «болезней». Преувеличена ли важность нанотехнологий или развитие данной области науки является закономерным запросом времени? Попробуем разобраться в этом с деканом ФНМ Юрием Дмитриевичем Третьяковым и замдекана по учебной работе Гудилиным Евгением Алексеевичем, рассказавшими также о жизни факультета:

«МУ»: — Юрий Дмитриевич, говоря Вашими словами: «ФНМ — уникальное для классических университетов России учебное заведение». В чем именно заключается уникальность факультета?

Ю. Д.: — Уникальность, в первую очередь, связана с междисциплинарностью. В классических университетах России факультетов, подобных ФНМ, не было, да и пока нет. ФНМ МГУ — единственный в своем роде. Если честно, мне хотелось бы, чтобы мы не были уникальными в этом смысле и появлялось бы все больше ВУЗов, успешно реализующих наши образовательные подходы. Во-вторых, на факультет мы пытаемся отобрать лучших из лучших, имея в виду всю Россию. Хотя мы принимаем на каждый курс только двадцать пять человек, людей, способных справиться с нашей программой, довольно трудно найти. Программа факультета очень сложна, потому что требует исключительно хорошего знания и математики, и физики, и химии. Учиться на факультете сложно. Не было еще ни одного курса, когда до финиша дошли все двадцать пять человек. Был год, когда выпуск составил лишь восемь человек. Хотя это было в период тяжелого времени для всей страны. Все, что происходит в обществе, как в зеркале, отражается на всех аспектах жизни человека, в том числе, и на учебе студентов.

Еще одна важная особенность факультета заключается в том, что научная работа является обязательной частью учебного плана, начиная с первого курса. Есть несколько позиций, по которым ФНМ держит первенство в Московском университете: относительное число иногородних, число научных статей на «душу» студента, процент студентов, которые выигрывают в различных конкурсах. Я не знаю ни одного другого факультета (кроме, пожалуй, химического), который получил бы, к примеру, столько грантов поддержки талантливых студентов в конкурсе, который спонсировал О. В. Дерипаска.

«МУ»: — На ФНМ человек к защите диплома должен иметь определенное число публикаций?

Ю. Д.: — Такого правила у нас не записано, но нет практически ни одного студента, который при защите дипломной работы не представил бы собственные опубликованные материалы. Тем более, мы всячески поощряем некое соперничество, сотрудничество студентов. К примеру, у нас существует система рейтинга. То есть преподаватели по определенной шкале выставляют отметки студентам не в конце семестра, а три-четыре раза за семестр. Далее эти баллы суммируются за все пять с половиной лет.

«МУ»: — На факультете довольно большой процент студентов из регионов.

Ю. Д.: — Да. Но так происходит не потому, что мы считаем нужным принять ребят из регионов и не принять москвичей. Даже наоборот. Сейчас мы стремимся сделать все возможное, чтобы увеличить долю москвичей среди студентов. Потому что за последние



годы стоимость жилья в Москве сильно возросла. Следовательно, решить проблему жилья для иногороднего студента, пусть семь пядей у него во лбу, по окончании университета крайне сложно. Конечно, это не вполне честный прием. Однако не могу сказать, что мы не принимаем иногородних только потому, что он не из Москвы или ближайшего Подмосковья. Я, все мои помощники — не москвичи. Хотя бы поэтому мы не можем относиться к иногородним не объективно. Сейчас в связи с тем, что общежития привели в надлежащий вид, вложив огромные средства, иногородним стало немного легче жить и учиться. Кстати, с каждым годом среди студентов увеличивается процент девушек.

«МУ»: — *Выделяются ли конкретные города, субъекты, «дающие» наибольшее число ваших студентов?*

Ю. Д.: — Конечно, и это не случайно. Когда еще существовала система соросовских грантов, существовали и Соросовские учителя. Мы в свое время завязали с этими учителями непосредственные контакты. К примеру, у нас немало студентов из Тихвина, Черноголовки, Тулы, Рязани, Обнинска.

«МУ»: — *Расскажите о новом типе мультимедийных лекций, который вы реализуете.*

Е. А. Гудилин: — Два года назад данные лекции были представлены в формате компьютерных презентаций. Затем мы начали делать серию видеofilмов. Сейчас работаем над созданием единого учебного видеокурса, который станет очень хорошим пособием и подспорьем студентам, а также тем, кто придет на факультетские программы дополнительного и дистанционного образования. К тому же, курс, который был электронным, сейчас переводится в формат, в котором его можно будет просматривать с помощью любого DVD-плеера. Все это делается в рамках реализации проекта «Формирование инновационного образования в МГУ». Мы бы хотели сделать еще одну новаторскую вещь: создать на нашем сайте www.nanometer.ru раздел, где будут размещены учебные видеоклипы по нанотехнологиям.

Ю. Д.: — Нанотехнологии сейчас являются одним из безусловных приоритетов. Значительная часть студентов, аспирантов, сотрудников факультета связана с нанотехнологиями. Однако ФНМ является чуть не единственным факультетом, не имеющим научных сотрудников. Вся научная работа у нас выполняется студентами и аспирантам под руководством, конечно, преподавателей.

«МУ»: — *Так изначально сложилось?*

Ю. Д.: — Когда факультет только возник, мы не имели собственного штата, приглашали людей с физфака, химфака. По мере того, как факультет выпускал своих питомцев, штат разрастался. Тем не менее, сейчас в штате работают человек пятнадцать, еще тридцать пять человек мы привлекаем с других факультетов. Пока что не нужно отказываться от данной системы. К примеру, практикум по неорганической химии на химфаке создавался в течение ста двадцати лет. На ФНМ мы никогда не сможем создать таких же условий для проведения практических занятий студентов.

«МУ»: — *Факультет был основан в судьбоносном 1991 г. Многие тогда не понимали, видимо, что такое науки о материалах, зачем они нужны.*

Ю. Д.: — Да, было довольно сложно сначала. У меня и моих коллег тогда было понимание, что такой факультет обязательно нужно создавать. Наверное, 1991 г. оказался немного неудачным временем для создания факультета. Причем, факультет создавался летом, первого сентября мы приступили к работе, а через три месяца не стало СССР. Конечно, к 1991 г. уже было много проблем у страны. Главная заключалась в том, что многие люди были вынуждены задумываться над тем, как заработать кусок хлеба. В той ситуации нужно было сделать все возможное, чтобы самые талантливые молодые люди не оказались заложниками необходимости добычи этого куска хлеба. Всегда и везде есть талантливые люди. Важно их отыскать и правильно обучить. Если честно, факультет не раз был на грани прекращения существования. Надо отдать должное ректору, который приходил на помощь в этих ситуациях, поддерживал нас. Правда, в последний раз порекомендовал зарабатывать больше денег самостоятельно. Долго у нас не работала идея с попечительским советом, который заботился бы о трудоустройстве выпускников. Не знаю, насколько корректно проводить такую корреляцию, но все члены-корреспонденты РАН, которые были членами нашего попечительского совета, стали академиками. Позже я понял, что формировать попечительский совет нужно определенным образом. Туда должны входить ректор, президент Академии наук, нобелевские лауреаты, которые будут своеобразной приманкой для представителей бизнеса. Из нобелевских лауреатов мы смогли привлечь академиков В. Гинзбурга, Ж. И. Алферова. Сейчас же трудоустройство выпускников, их социальная защищенность являются важнейшими вопросами.

«МУ»: — *На факультете реализуются программы переподготовки, повышения квалификации?*

Ю. Д.: — Формально программа переподготовки существует. Фактически она еще не заработала, потому, что только сейчас люди начали получать деньги, которые они могут вкладывать в собственную переподготовку. В настоящее время нам поступили конкретные предложения от Томского и Тамбовского университетов. Думаю, в этом году работа по переподготовке развернется более масштабно.

«МУ»: — *Студенты ФНМ — очень творческие и увлеченные люди. Они даже по выходным работают в лабораториях.*

Ю. Д.: — Кроме того, сейчас мы имеем много проектов, с помощью которых можем материально поддержать студентов. Раньше такого не было. Данные проекты — результат наших побед на различных конкурсах, по итогам которых мы получаем заказы на выполнение конкретных исследований.

«МУ»: — *Расскажите о сотрудничестве, партнерах ФНМ.*

Ю. Д.: — Сотрудничество развивается в разных ракурсах. Во-первых, мы тесно сотрудничаем с российскими академическими институтами. Во-вторых, немало связей с зарубежными университетами. Летом 2006 г., к примеру, был подписан договор о со-

трудничестве с Химическим факультетом Университета Дуйсбурга-Эссена (UDE, Германия). В то же время подписаны соглашения о сотрудничестве и о разработке плана совместных мероприятий на 2006–2007 гг. с российским ЗАО «НТЦ Бакор». Раз в два года, пользуясь немецкой поддержкой, мы направляем наших студентов в двухнедельный тур по университетам и научным учреждениям Германии.

«МУ»: — Как родилась идея создания «Нанометра»?

Е. А.: — «Нанометр» задумывался как общероссийское средство общения ученых, исследователей, просто увлеченных и интересующихся нанотехнологиями людей. Особенно когда стало ясно, что нанотехнологии будут возводиться на уровень государственной политики. При поддержке инновационного образовательного проекта МГУ мы создали Интернет-портал, которым очень многие, в частности, различные СМИ, пользуются, черпая новую достоверную информацию в области нанотехнологических разработок. Через сайт «Нанометр» нам удалось провести Первую Всероссийскую Интернет-олимпиаду «Нанотехнологии — прорыв в Будущее». МГУ сделал это впервые, что, несомненно, создал положительное общественное мнение и доказывает, что ученые и преподаватели успешно работают в перспективном направлении наноматериалов и нанотехнологий. Очевидно, что такие мероприятия имеют чрезвычайно важное значение для всего университета в целом. Стоит сказать и о «Наноазбуке», книге, над которой трудились многие наши коллеги. Ее «нулевой» вариант появился уже 14 июня и был роздан членам Российской академии наук — участникам семинара секции наук о материалах по вопросу развития нанотехнологий. Планируется, что конечный вариант позволит многим — от школьников, до членов Правительства Российской Федерации — лучше разобраться, что же такое есть на самом деле нанотехнологии. «Наноазбука» создана при поддержке инновационного образовательного проекта МГУ. Постепенно «Нанометр» будет существенно изменяться и совершенствоваться. Его текущее состояние — только начало чего-то большего...

«МУ»: — В рамках инновационного проекта происходит обновление или пополнение оборудования?

Ю. Д.: — Собственно, это основная часть проекта, точнее, основное вложение средств, которые мы получаем от университета. К сожалению, в рамках инновационного проекта очень много времени уходит на оформление самых разных бумаг. Создается некая иерархически-бюрократическая машина, которая абсолютно не интересуется сутью дела, смысл функционирования которой заключен в размножении бумаг. Но это не самое страшное. К примеру, когда создавался инновационный университет, то идеи «Наноазбуки», Интернет-олимпиады не было. А чиновникам кажется, что раз этого не было, значит и не должно быть. Для нас же возникновение новых интересных идей является смыслом жизни. Не должна же сама идея инновационного университета сводиться к написанию разных бумаг!

«МУ»: — Получается, вся деятельность вашего факультета укладывается в рамки инновационного проекта.

Ю. Д.: — Это да. Но мы-то возникли раньше этого проекта. Хотя если бы нашей программы и не было, она была бы создана уже в рамках данного проекта. Правда, при таком условии эффективная работа факультета началась бы еще нескоро.

«МУ»: — Сейчас все громче говорят о нанотехнологиях и наноматериалах. Возникает ощущение, что это является своего рода лекарством от всех болезней. Не преувеличена ли роль «нанотехнологического бума»?

Ю. Д.: — Трудно сказать... В любом случае каждый человек должен понять, что лет через пятнадцать-двадцать мир кардинально переменится именно благодаря нанотехнологиям. Хотим мы этого или нет, будем ли мы это развивать в России или не будем. Если мы не станем активными участниками данного процесса, то все равно каждый гражданин нашего государства будет потребителем нанопродукции. Уже сейчас в огромных масштабах выпускаются различные кремы и т. д. Все это лишь начало. Сейчас уже никто практически не может жить без мобильного телефона, Интернета. Так же через некоторое время человек не сможет жить без нанопродуктов. Средства на развитие нанотехнологий нужно тратить. Но их необходимо тратить с умом, чтобы они попадали в руки ученых, а не чиновников.

«МУ»: — В последнее время в МГУ открылось немало корпоративных факультетов. Действительно ли они нужны?

Ю. Д.: — Затрудняюсь ответить. Но думаю, это неплохая модель, которую надо опробовать в структуре университета. Может быть, надо было сначала создать ограниченное число таких факультетов и посмотреть, что из этого получается. К тому же, приход бизнеса в образовательный сектор влияет как на престиж университета, так и на его внутреннюю жизнь. Ведь университету тоже нужно выживать и развиваться, для чего необходимо искать новые пути и контакты.

«МУ»: — Что бы хотели пожелать факультету, студентам?

Ю. Д.: — Факультету — успешного продвижения вперед, реализации всех намеченных планов. Студентам — добросовестно относиться к учебной и научной деятельности.

Воистину, исследования в области наноматериалов, нанотехнологий становятся своеобразным кредо начала третьего тысячелетия. Пусть пока и не ясно, «что век грядущий нам готовит», определенно одно, если Россия будет оставаться в стороне от «нанотехнологического бума» современности, то догнать, а тем более, обойти другие страны в данной области совсем скоро станет просто невозможно. Не случайно бытует мнение, что, ограничивая себя лишь одним полем боя, мы рискуем остаться беззащитными на другом.

В таком контексте удивляет дальновидность академика Ю. Д. Третьякова, основавшего еще в далекие девяностые факультет наук о материалах, деятельность которого похожа на путь через тернии к звездам. Что касается новых интересных идей, то стоит пожелать, видимо, наличия огромного терпения и сил в их реализации.

Надежда Пупышева



НЕОПУБЛИКОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИНТЕРВЬЮ АКАДЕМИКА Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВА ЖУРНАЛУ «РУССКИЙ НЬЮСВИК»

Р. Н.: *Можно ли сравнить нанотехнологии с такими масштабными проектами, как космическая программа или ядерная энергетика?*

Ю. Д.: Все эти проекты грандиозны, однако, нанотехнологии — совершенно другая проблема, она носит абсолютно универсальный характер. По словам Р. Колвел, руководителя Национального научного фонда США, нанотехнологии — это «ворота в совершенно новый мир». Власть держащим нравится это утверждение, но они не всегда понимают, что это есть нечто чрезвычайно грандиозное, а также, что конкретно означает эта грандиозность. Несколько лет назад никто и не представлял, что такое Интернет или мобильный телефон, пользователей не интересуют, как они устроены, им важны функциональные свойства. Нанотехнология охватывает все области, вы мне можете назвать все, что угодно, я вам отвечу, да, нанотехнологии могут решить эту проблему

Меня иногда спрашивают, надо нам участвовать в нанотехнологиях или нет? Будем мы участвовать, вкладывать деньги или нет — нанотехнологии все равно будут развиваться. Кто произвел мобильные телефоны? Хотя говорят, что наши ученые внесли весомый вклад в их создание, но я склонен думать, что мы покупаем телефоны за рубежом. Компьютеры... Вы видели полностью отечественные компьютеры? Развитие нанотехнологий — объективный процесс, он не зависит от того, будет ли Россия вкладывать в них деньги или не будет. От этого будет зависеть, какое место мы будем занимать на этом рынке. Сейчас мы занимаем довольно скромное место, соответствующее тем очень скромным вложениям, которые до сих пор были сделаны в эту науку. Но если говорить о предыстории, то совершенно очевидно, что многие российские ученые внесли очень значительный вклад в развитие фундаментальных основ того, что стали называть нанотехнологиями. В их числе — нобелевский лауреат Ж. И. Алферов.

Е. А.: Космическая программа и ядерная энергетика — это были и есть не только масштабные проекты, но и своеобразные скачки наших знаний и навыков, вызванные, в том числе, и целенаправленными вливаниями в данные области финансовых, интеллектуальных и человеческих ресурсов. Помимо этого, только за последние два десятилетия мы пережили три достаточно крупные материаловедческие «революции». Сначала были ферриты — магнитные материалы, затем пришли высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), затем — материалы с колоссальным магнетосопротивлением. Каждый раз на волне ажиотажа и исследовательского энтузиазма в разработку этих передовых идей вкладывались огромные средства, организовывались государственные программы, развивались целые отрасли промышленности. Во всех трех случаях, однако, результативность и практический отклик был меньше, чем мечтали, открывали не совсем то, что планировалось, развивали немного не так, как планировали.

Плохо ли это? Разве все было зря? Были ли растрочены государственные деньги попусту? Да нет, конечно. Наполеоновские планы реализованы не были, однако все эти типы материалов кардинально изменили к лучшему многое. Все эти три области знаний оказались поразительно наукоемкими и удивительно междисциплинарными, поэтому развитие многих, даже тупиковых с практической точки зрения, направлений подобных изысканий воплотилось, тем не менее, в важнейших научно-практических результатах не только в этих, но и смежных областях знаний. Что же касается нанотехнологий, то на Западе легко различают их фундаментальные («нанонаука») и внедренческие («нанотехнологии») аспекты. В принципе, и то, и другое — новый взгляд на вещи. В буквальном смысле. С развитием техники и методов визуализации микромира сейчас стало возможным увидеть сверхмалые, то есть, по сути своей — нанобъекты, и даже манипулировать ими. Это дало мощнейший толчок к пониманию давно известных, а также новых химических и физических процессов, причин их возникновения и механизмов протекания, что до этого делалось часто лишь умозрительно, в рамках сухих, часто спорных, научных гипотез. Хоть гипотезы скучны, хотя раньше считалось, что подтвердить их основополагающие положения невозможно, без них не существует науки. Правда, без доказательств наука может превратиться в веру, в догму, в своеобразную опасную религию. Если не понимаешь чего-то, то и не сделаешь ничего нового, «инновационного». Поэтому «нанонаука» — это, фактически, новая парадигма исследований. Прийти, увидеть и победить — то есть перейти к практической реализации своего понимания сути происходящего явления, заняться нанотехнологическим воплощением фундаментальной идеи. Таким образом, фундаментальная суть нанотехнологий заключается в том, что мы успешно начали изучать пятое измерение, а также пытаться на практике использовать эти экспериментальные, уже не умозрительные, знания. Космос воплотил извечную тягу людей к путешествию в трехмерном пространстве (и помимо этого, попутно, — предсказание погоды, глобальную навигационную систему и пр. приятные «мелочи»). Исследование ядра дало ключ к новым источникам энергии, использованию быстро протекающих процессов, а также к описанию процессов, длящихся для нас во времени «вечно», описывающих, в частности, эволюцию Вселенной. Так мы познали время, четвертую координату. Теперь настало время пятого измерения — шкалы масштабов. Разве этого мало? Разве одно только это не оправдывает полностью наш оптимизм в отношении нанотехнологий? Это может привести к совершенно новым, эпохальным, открытиям и абсолютно новым устройствам. И уже начинает приводить к фантастическим результатам. Именно поэтому можно с уверенностью утверждать, что нанотехнологический проект сейчас не менее важен, чем

когда-то был атомный, и разумеется, не только в научном, но и в политическом, стратегическом плане. На это, как говорил Президент, действительно не надо жалеть никаких денег (разумеется, разбазаривать их тоже не следует).

Р. Н.: *Может ли этот проект способствовать развитию других отраслей науки?*

Ю. Д.: Да, не только может, но и будет и неразрывно с ними связан.

Е. А.: Именно в этом и заключается «природная» междисциплинарность нанотехнологий: они вбирают в себя лучшие достижения других наук.

Р. Н.: *Достаточно ли обещанных президентом 180 миллиардов рублей на развитие нанотехнологий?*

Ю. Д. Я обратил внимание на то, что срок, в течение которого будут выделяться деньги, нигде не называется. На этот год будет выделено 30 миллиардов, а так как бюджет у нас трехлетний, то еще 100 миллиардов будет выделено до 2010 г. Что касается разницы в называемых суммах — 180 и 130 миллиардов. Здесь я имею абсолютно определенную информацию, что эти 50 миллиардов рублей — это не деньги бюджета, а деньги, которые должны выделить коммерческие структуры. Но у меня абсолютно нет уверенности, что частные структуры готовы вкладывать эти деньги в нанотехнологии. Здесь играет роль политика, это политика и мода, а до тех пор, пока люди не лишатся возможности делать деньги на нефти и газе, они не откажутся от этого.

Что касается годового финансирования. 30 миллиардов рублей — чуть больше миллиарда долларов. Это сумма сопоставима с тем, что тратят на нанотехнологии США. Несопоставимо другое — Америка начала вкладывать деньги много раньше, а мы только сейчас, а время куда дороже, чем деньги. Можно сейчас вкладывать какие угодно деньги, но время упущено.

Е. А.: Очень острый вопрос связан даже не столько с количеством выделяемых денег, а с тем, как и на что планируется их тратить. Должна существовать четкая программа: нельзя выделять деньги только на коммерциализацию или опытно-конструкторские работы, перед ними должны существовать мощные научно-исследовательские работы. А научно-исследовательские работы не могут возникнуть на пустом месте. Они должны быть ассоциированы как с российскими ведущими научными школами, так и с воспроизводством научных кадров, то есть фактически с комплексом мер по совершенствованию российского образования. Любое «порванное» или «хлипкое» звено в этой цепи ставит под угрозу всю стройную систему. Ну нельзя так сразу выйти на мировой рынок даже за гигантскую сумму в 180 миллиардов рублей, не вложив часть этих денег в школьника, который в будущем профессионально займется нанотехнологиями, чтобы их результаты дали новые коммерческие продукты и устройства! Кроме того, иногда высказываемые опасения, что в России все деньги будут пущены на нанотехнологии, а все остальные исследования будут забыты, наверное, не вполне обоснованы, хотя такой риск в той или иной степени все же есть. Нанотехнологии — это не обособленная об-

ласть знаний, это дитя классической химии, физики, механики, информатики, биологии и т. д., оно выросло в чреве этих наук и продолжает жить с ними в симбиозе, или как в большой и дружной семье наук. Поэтому если деньги тратятся на нанотехнологии, по факту это обогащает и другие науки. То есть финансирование нанотехнологий по государственной программе не может не дать дивиденды и другим наукам, особенно если учитывать «человеческий фактор» — ученые через нанотехнологии будут пытаться финансировать и развивать другие передовые области исследований. И это вполне нормально, логично и разумно.

Р. Н.: *Каково соотношение частных и государственных инвестиций в нанотехнологии на Западе?*

Ю. Д.: В США в последние годы они оказались примерно соизмеримы. То есть государство ежегодно выделяет на нанотехнологии 1,2 млрд. долларов, примерно столько же дают частные инвесторы. Но оценить это довольно сложно, так как частные компании не всегда открыто озвучивают эти цифры. Что касается Европы, то там частные инвестиции намного меньше. Если они составляют 30 %, то это уже хорошо. В Японии — до 50 %.

Р. Н.: *Что касается концерна Роснано на базе Курчатковского института и ее своеобразной монополии на рынке нанотехнологий. Это хорошо или плохо?*

Ю. Д.: Кто-то же должен был этим заниматься! Почему именно Курчатовский институт? Извините, а где делали атомную бомбу? В Курчатовском институте. Я считаю, что в этом нет ничего невероятного. Мне на этот счет говорят — почему не МГУ или РАН? Академия сейчас слишком занята проблемами, связанные с собственным уставом. К тому же там, по большому счету, довольно великовозрастный состав исследователей.

Р. Н.: *Что Вы скажете о трех этапах развития нанотехнологий в России, описанных в президентской «Стратегии развития nanoиндустрии» (на первом этапе стоит задача кардинального увеличения объемов производства уже выпускаемой и востребованной продукции нанотехнологий, насыщения соответствующих рынков в ближайшие три-четыре года, на втором — разработка и доведение до промышленного производства новых видов продукции нанотехнологий, которые должны появиться на рынке через три-пять лет, задача третьего этапа — опережающее развитие принципиально новых направлений в области нанотехнологий, обеспечивающих создание в стране надотраслевой научно-образовательной и производственной среды в перспективе на ближайшие 10–20 лет).*


Ю. Д.: По моему разумению, мы должны развивать и то, и другое, и третье, одновременно. Другое дело, в каких пропорциях. Потому что чем дальше от первого этапа до последнего, тем больше надо вложить денег и тем более современным оборудованием надо обладать. Действительно, надо начинать с чего-то более доступного, не такого дорогостоящего и дающего какой-то эффект в ближайшее время.

Дополнения — Е. А. Гудилин.





СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ВО ВНУТРЕННИХ КАНАЛАХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*М. В. Чернышева¹, Е. А. Киселева¹, А. А. Елисеев¹, А. В. Лукашин¹,
Ю. Д. Третьяков¹ , Н. А. Киселев², О. М. Жигалина², А. В. Крестинин³,
Д. Л. Хатчисон⁴*

 Member of the International Editorial Board

¹ Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, Москва, 119992, Россия
Тел.: +7-(495)-939-5931; e-mail: marina@inorg.chem.msu.ru

² Институт кристаллографии, Москва, Россия

³ Институт проблем химической физики, Черноголовка, Московская область, Россия

⁴ Факультет материаловедения, Оксфордский университет, Оксфорд, Великобритания



Чернышева Марина
Владимировна

Сведения об авторе: аспирант 3 г/о Факультета наук о материалах Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Образование: Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова (1999–2005 гг.), присвоена степень магистра материаловедения; аспирант Факультета наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова (2005–2008 гг.).

Область научных интересов: получение наноструктур на основе одностенных углеродных нанотрубок; каталитически активные, магнитные наноматериалы и нанокомпозиты; золь-гель синтез оксидных материалов; методы мягкой химии для синтеза нанокомпозитов на основе мезо- и микропористых систем, а также слоистых двойных гидроксидов; синтез в нанореакторах.

Инструментальные навыки: рентгенофазовый анализ, магнитные измерения, UV-VIS спектрофотометрия, ИК-спектрометрия, термический анализ, просвечивающая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия.

Публикации: статьи в научных журналах — 9, тезисы на научных конференциях — 41 (международных — 26, всероссийских — 5, студенческих — 10).

The present study is focused on synthesis and investigation of nanocrystals made of metal iodides (KI, CuI or AgI) inside the channels of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) with diameter 1–1.4 nm obtained by the so-called capillary technique using molten compounds. The method is based on impregnation of pre-opened SWNTs by appropriate molten iodide in vacuum with subsequent slow cooling of the system. The resulting composites were studied by nitrogen capillary adsorption method, EDX microanalysis, HRTEM microscopy and Raman spectroscopy. The studies revealed substantial changes in electronic structure of the composites as compared with the raw SWNTs.

Введение

Одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ), полученные впервые в 1993 г. методом дугового испарения графита в присутствии катализатора [1], являются сегодня примером одних из наиболее интересных и перспективных наноструктур и вызывают огромный интерес исследователей во всем мире благодаря своим уникальным структурным и электрическим свойствам, зависящим от диаметра и хиральности нанотрубок, в сочетании с необычным механическим поведением [2,3]. ОСНТ обладают четко выраженной атомной структурой, сверхмалым диаметром (от 0,4 нм) и максимальным отношением длины к диаметру, что делает их исключительно привлекательными в качестве темплата для формирования одномерных нанокристаллов во внутренних каналах нанотрубок [4]. Химический дизайн ОСНТ путем их заполнения подходящими проводящими, оптическими или магнитными материалами позволяет создать новый класс наноразмерных материалов и наноструктур на основе нанотрубок, перспективных в качестве активных элементов электронных устройств и цепей. Так, например, внедрение донора электронов (с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости) в каналы металлических нанотрубок приведет к увеличению плотности электронов на углеродных стенках, что проявится в лучшей проводимости нити композита; в то время как внедрение акцептора электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ) может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние. Этот подход позволяет управлять электронной структурой одностенных нанотрубок путем введения в их внутренние каналы металлических, полупроводниковых или диэлектрических материалов. Недавно методом рамановской спектроскопии был обнаружен сдвиг уровня Ферми в одностенных углеродных нанотрубках, заполненных наночастицами CrO_3 , Ag и C_{60} [5–7]. С другой стороны, механические свойства ОСНТ (например, высокая прочность на разрыв и модуль упругого изгиба) сильно зависят от межатомного расстояния в графитовом слое, которое может варьироваться приложением внешнего давления (положительного или отрицательного) благодаря внедрению соединений с параметрами решетки (или межплоскостным расстоянием d), немного отличными от диаметра канала нанотрубки.

Обычно для заполнения каналов одностенных углеродных нанотрубок используют так называемый капиллярный метод, включающий в себя пропитку нанотрубок расплавами или растворами солей с последующей температурной обработкой [8, 9]. Однако материал, используемый для внедрения, должен удовлетворять ряду требований. Во-первых, чтобы соединение сма-

чивало поверхность одностенной нанотрубки, оно должно обладать низким коэффициентом поверхностного натяжения ($\gamma = 130\text{--}170$ мН/м) [10]. Очевидно, это исключает прямое заполнение каналов ОСНТ многими расплавами соединений, но позволяет использовать большинство органических и неорганических растворителей, таких как вода ($\gamma = 72$ мН/м, при 25 °С) или бензол ($\gamma = 28,9$ мН/м). Во-вторых, точка плавления внедряемых материалов или температура их обработки не должна превышать ~900 °С для предотвращения разрушения углеродных нанотрубок. Кроме того, поскольку каналы нанотрубок обычно заполнены адсорбированными молекулами газов, и, по крайней мере один из их концов закрыт фуллереновой полусферой, в ходе синтеза композитов требуется стадия предварительного открытия углеродных нанотрубок и проведение экспериментов в вакууме [10].

В настоящее время большое количество исследований посвящено заполнению углеродных нанотрубок (одно- и многостенных) металлами (Au, Ag, Pt, Pd и т.д.), оксидами (La_2O_3 , Sm_2O_3 , NiO, MoO_3 , ZrO_2 , CdO и т.д.) и галогенидами металлов (KI, AgCl-Br-I, ZrCl_4 , CdCl_2 , TbCl_3 , ThCl_6 и т.д.), а также фуллеренами [4, 8–9, 11–13]. Однако большинство из них сфокусированы на изучении структуры внедренных материалов или деформаций стенок нанотрубок, и лишь несколько работ сосредоточены на исследовании электронных свойств углеродных нанотрубок, модифицированных заполнением их внутренних каналов. В то же время эти характеристики являются наиболее важными для практического применения подобных нанокомпозитов.

Безусловно, наибольший интерес сегодня представляют именно композиты «одномерный кристалл – ОСНТ» ввиду наиболее четкого проявления роли интеркалированных веществ, и следовательно, являются исключительно важными с точки зрения их практического применения. Настоящая работа посвящена росту и исследованию нанокристаллов материалов с различной зонной структурой в каналах ОСНТ с внутренним диаметром 1–1,4 нм. В качестве внедряемых соединений были выбраны материалы с полезными физическими свойствами, относящиеся к классу диэлектриков (KI), полупроводников (CuI) или ионных проводников (AgI).

Методика эксперимента

Одностенные углеродные нанотрубки были получены методом каталитического электродугового синтеза с использованием графитовых стержней диаметром 0,8 см с катализатором Y/Ni при давлении гелия 550 Торр (73,3 кПа) и токе 100–110 А [14]. ОСНТ были очищены многоступенчатой процедурой, состоящей из последовательных этапов окисления продукта на воздухе в контролируемых условиях в совокупности с промывкой



в соляной кислоте для удаления металлов-катализаторов [15]. Очищенные нанотрубки с содержанием катализаторов не более 0,12 масс. % и ОСНТ 90 масс. % были предварительно открыты с помощью температурной обработки при 500 °С в токе сухого воздуха в течение 30 минут.

Заполнение каналов ОСНТ наночастицами йодидов металлов (KI, CuI, AgI) проводили капиллярным методом из расплава при температуре, на 100 °С выше точки плавления йодида, с последующей медленной кристаллизацией наносистем. Для этого навеску открытых ОСНТ (0,025 г) перетирали в агатовой ступке с навеской соответствующего йодида — KI, CuI или AgI (Aldrich, 99 вес. %), взятого в молярном соотношении 1:1. Полученную смесь вакуумировали при 10^{-4} мбар, запаивали в кварцевую ампулу и нагревали до температуры 780 °С — для KI, 705 °С — для CuI и 660 °С — для AgI. Затем системы медленно охлаждали со скоростью 0,02 °С/мин до комнатной температуры с целью достижения лучшей кристаллизации наночастиц йодидов в каналах ОСНТ. Полученные образцы были обозначены KI@ОСНТ, CuI@ОСНТ и AgI@ОСНТ, соответственно.

Исследование одностенных углеродных нанотрубок и композитов KI@ОСНТ, CuI@ОСНТ и AgI@ОСНТ было выполнено методами капиллярной конденсации азота, рентгеноспектрального микроанализа (EDX), ПЭМ высокого разрешения и рамановской спектроскопии. Данные капиллярной конденсации азота были получены на анализаторе поверхности QuantaChrome NOVA 4200E при 77 К (рабочий газ — N₂). Величины удельной поверхности образцов были рассчитаны на основе полученных изотерм, используя метод ВЭТ (Brunauer-Emmett-Teller) [16], а распределение пор по размеру — методом ВЖН (Barret-Joyner-Halenda) [17]. Локальный элементный анализ осуществляли методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе LEO Supra 50 VP и просвечивающем электронном микроскопе FEI 80-300 Titan с системой микроанализа INCA Energy+(Oxford). Микроструктуру полученных композитов исследовали на просвечивающих электронных микроскопах высокого разрешения JEOL JEM-4000EX с ускоряющим напряжением 400 кВ и на микроскопе FEI 80-300 Titan при ускоряющих напряжениях 80–300 кВ. Рамановские спектры ОСНТ и композитов были измерены на спектрометре Equinox 55/S Bruker, оборудованном модулем FRA 106/S, с длиной волны излучения лазера 1064 нм (Nd:YAG, 350–500 мВт). Измерения проводились при комнатной температуре на воздухе.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным капиллярной конденсации азота, удельная площадь поверхности одностенных нанотрубок, рассчитанная методом ВЭТ,

составляет 635 м²/г (рис. 1а). Распределение пор по диаметру, представленное на рис. 1а, демонстрирует три узких характеристических пика при 0,8 нм; 1,2 нм и 2,2 нм, которые могут быть, соответственно, отнесены: к 1) треугольным полостям между плотноупакованными ОСНТ в пучке, 2) к внутренним каналам нанотрубок и 3) к дефектам упаковки и любым другим порам в порошковом образце. Отметим, что распределение диаметра каналов ОСНТ достаточно узкое и варьируется от 0,95 нм до 1,35 нм, что хорошо согласуется с исследованиями методом ПЭМ высокого разрешения, показывающими распределение пор по диаметру от 1 нм до 1,4 нм. Суммарная площадь поверхности, относящаяся к шкале размеров пор для второго пика, намного меньше, чем внешняя поверхность нанотрубок, что свидетельствует о том, что большинство нанотрубок закрыты фуллереновой полусферой. Данные капиллярной адсорбции для открытых ОСНТ показывают увеличение удельной поверхности до 1070 м²/г, что подтверждает успешное открытие большинства углеродных нанотрубок в ходе процедуры окисления (рис. 1б).

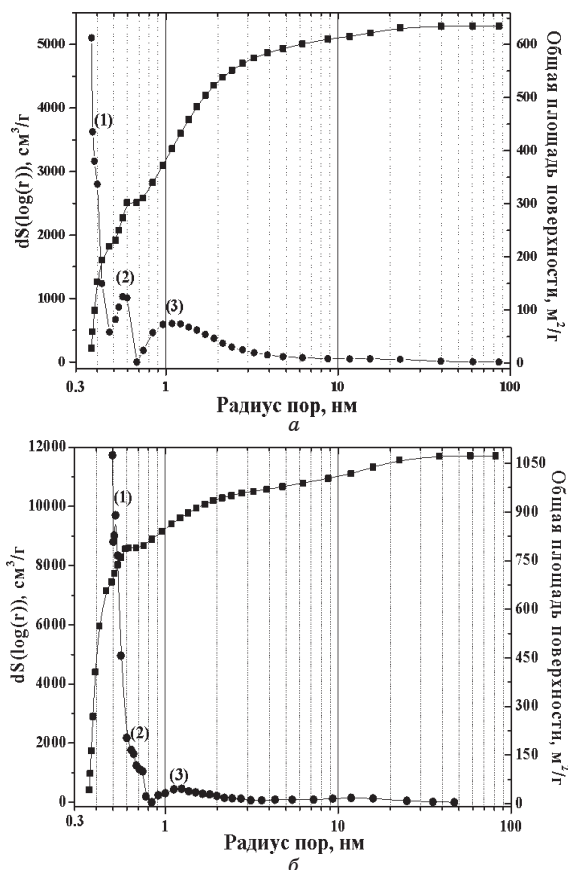


Рис. 1. Распределение пор по размеру, рассчитанное методом ВЖН, и удельная площадь поверхности для одностенных углеродных нанотрубок (а) и окисленных ОСНТ (б)
 Fig. 1. Pore distribution according to size, calculated by BJH method, and the specific surface area for the single-walled carbon nano-tubes (a) and oxidized SWNTs (b)

Для нанокompозитов KI@OCNT, CuI@OCNT и AgI@OCNT наблюдается резкое уменьшение удельной поверхности по сравнению с чистыми одностенными нанотрубками до 100, 43 и 20 м²/г, соответственно (рис. 2а,б). В то же время в образце CuI@OCNT сохраняется распределение пор по размерам (рис. 2а), а в компози- тах KI@OCNT и AgI@OCNT наблюдается неко- торое уменьшение диаметров пор по сравнению с незаполненными OCNT — до 0,77 нм и 1,12– 1,17 нм для пустот между OCNT в пучке и внут- реннего диаметра нанотрубок, соответственно (рис. 2б). Эти результаты свидетельствуют о за- полнении каналов нанотрубок внедряемыми йодидами металлов и, возможно, о некотором сжати стенок нанотрубок. Отметим также, что в образце AgI@OCNT происходит значительное уширение пика, соответствующего порам с ди- аметром 1,4–8 нм — дефектам упаковки пучков (рис. 2б), и следовательно, основной вклад в удельную поверхность композита вносят имен- но эти полости.

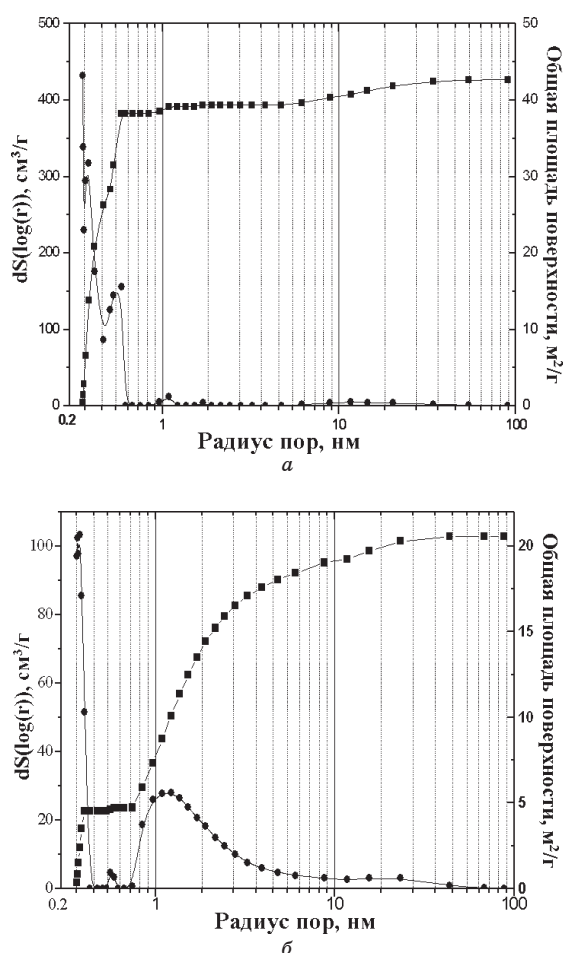


Рис. 2. Распределение пор по размеру, рассчитанное методом ВЖН, и удельная площадь поверхности для композитов CuI@OCNT (а) и AgI@OCNT (б)

Fig. 2. Pore distribution according to size, calculated by BJH method, and the specific surface area for the composites CuI@SWNTs (a) and AgI@SWNT (b)

Химический состав всех композитов был подтвержден методом локального рентгеноспектрального микроанализа. Спектры EDX композита KI@OCNT показали присутствие 3,6 ат. % калия и 4,0 ат. % йода. Практически равное содержание этих элементов доказывает, что йодид калия не претерпевает химических превращений в процессе внедрения в каналы OCNT, а его содержание в композите KI@OCNT составляет 35 вес. %. Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа в образце CuI@OCNT присутствует 13,9 ат. % меди и 13,5 ат. % йода, что подтверждает формирование частиц CuI в каналах OCNT с его общим содержанием в композите ~75 вес. %. Наконец, исследование AgI@OCNT показало практически равное содержание атомов серебра и йода (5,0 и 5,5 ат. %, соответственно), что свидетельствует об образовании частиц AgI в каналах OCNT с содержанием 53,5 вес. %.

Изображение нанокompозита KI@OCNT, полученное методом ПЭМ высокого разрешения и представленное на рис. 3а, свидетельствует о формировании одномерных нанокристаллов KI в каналах OCNT с упорядоченной кубической структурой, характеризующейся межплоскостным расстоянием $d = 0,335$ нм вдоль осей $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$, направленных, соответственно, вдоль и перпендикулярно оси OCNT. Интересно, что в литературе описана структура нанокристаллов KI ($2 \times 2 \times \infty$), внедренных в каналы OCNT, претерпевающих расширение в направлении перпендикулярно оси нанотрубки и соответствующим параметром решетки 0,4 нм, при этом вдоль оси OCNT искажений кристалла KI не наблюдалось ($d = 0,35$ нм) [4]. Кроме того, в работе [13] сообщается о формировании в каналах одностенных нанотрубок одномерных кристаллов KI ($3 \times 3 \times \infty$) с параметрами решетки ~0,35–0,38 нм. Отметим, что в полученном нами композите KI@OCNT наблюдается формирование анизотропных кристаллов KI с несколько более

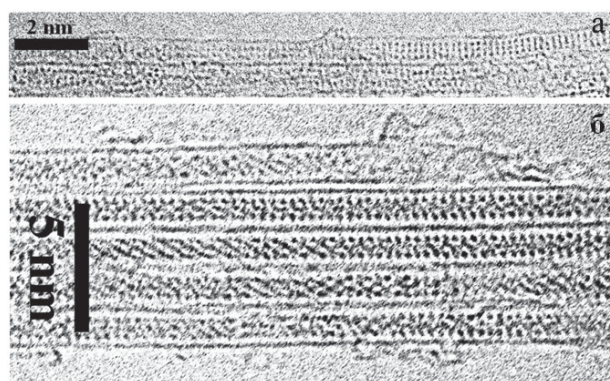


Рис. 3. ПЭМ высокого разрешения нанокompозитов KI@OCNT (а) и CuI@OCNT (б)

Fig. 3. High-resolution PEM for nano-composites KI@SWNT (a) and CuI@SWNT (b)

низкими значениями межплоскостных расстояний, а описанных выше искажений вдоль оси $\langle 010 \rangle$ в решетке одномерных кристаллов KI не происходит.

Исследование образца CuI@ОСНТ методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало формирование в каналах ОСНТ одномерных нанокристаллов CuI с хорошо упорядоченной структурой (рис. 3б). Внедренные наночастицы имеют искаженную гексагональную решетку CuI с межплоскостным расстоянием $d_{(101)} = 3,59 \text{ \AA}$ и вектором $\langle 101 \rangle$, направленным параллельно оси одностенной нанотрубки.

На рис. 4 представлено изображение ПЭМ высокого разрешения композита AgI@ОСНТ, свидетельствующее об образовании одномерных нанокристаллов AgI в каналах ОСНТ с искаженной гексагональной структурой, подобной структуре кристаллов CuI в образце CuI@ОСНТ (рис. 3б). Наночастицы AgI характеризуются межплоскостным расстоянием $d_{(101)} = 4,08 \text{ \AA}$ и вектором $\langle 101 \rangle$, направленным параллельно оси нанотрубки.

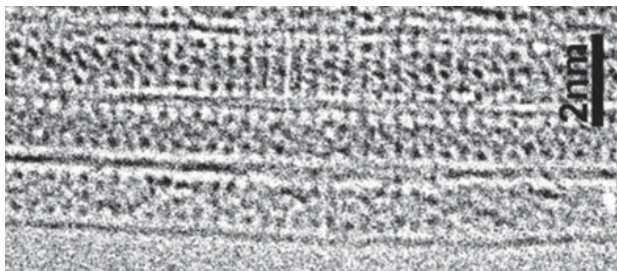


Рис. 4. ПЭМ высокого разрешения нанокompозита AgI@ОСНТ

Fig. 4. High-resolution PEM for nano-composite AgI@SWNT

Известно, что метод рамановской спектроскопии является наиболее информативным инструментом для характеристики ОСНТ, позволяющим определять структурные (диаметр и хиральность) и электронные свойства нанотрубок, а также различать полупроводниковые и металлические углеродные нанотрубки [18]. Типичный рамановский спектр ОСНТ характеризуется 3 особенностями (рис. 5): радиальная мода (RBM) при частотах $< 200 \text{ см}^{-1}$, D-линия, относящаяся к структурным дефектам и разупорядочению ($1300\text{--}1350 \text{ см}^{-1}$) и высокочастотная G-полоса между 1500 см^{-1} и 1600 см^{-1} , расщепляющаяся на 2 моды (G⁺-линия при высоких частотах, связанная с колебаниями C=C вдоль оси трубки, и G⁻-полоса, появляющаяся в связи с колебаниями вдоль периметра нанотрубки) [19]. Положение G⁻-линии металлических ОСНТ отличается от положения для полупроводниковых нанотрубок, причем зависимость между расположением G⁺- и G⁻-линий описыва-

ется эмпирическим соотношением $\omega_G^+ - \omega_G^- = \frac{47,7}{d^2}$

(для полупроводниковых нанотрубок) и $\omega_G^+ - \omega_G^- = \frac{79,5}{d^2}$

(для металлических нанотрубок) [20]. Более того, частота пиков RBM обратно пропорциональна величине d и может использоваться для определения диаметра нанотрубок:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B, \quad (1)$$

где $A = 232 \text{ нм} \cdot \text{см}^{-1}$ и $B = 6,5 \text{ см}^{-1}$ [21].

На рис. 5 представлены рамановские спектры одностенных углеродных нанотрубок и композитов KI@ОСНТ в частотной области $20\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$. Поскольку положение полос RBM для ОСНТ равно $162,9 \text{ см}^{-1}$ и $177,4 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, верхняя вставка), диаметр нанотрубок, рассчитанный по уравнению (1), составляет $1,48 \text{ нм}$ и $1,36 \text{ нм}$. В спектре нанокompозита KI@ОСНТ наблюдается смещение полос RBM по сравнению с чистыми ОСНТ в высокочастотную область до $164,4 \text{ см}^{-1}$ и $178,4 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, верхняя вставка), что свидетельствует о незначительном уменьшении диаметра трубок до $1,47 \text{ нм}$ и $1,34 \text{ нм}$. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования распределения пор (рассчитанного методом ВДН) в композите KI@ОСНТ, согласно которому в образце происходит уменьшение диаметров внутренних каналов ОСНТ после их заполнения наночастицами KI.

В G-области спектра чистых ОСНТ наблюдаются две полосы G⁻ ($1555,3 \text{ см}^{-1}$ и $1570,7 \text{ см}^{-1}$), относящиеся к полупроводниковым и металлическим нанотрубкам, соответственно, и G⁺-линия при $1591,9 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, нижняя вставка). Рамановская спектроскопия композита KI@ОСНТ показывает незначительное увеличение интенсивности G-полос с сохранением их частотного положения по сравнению с ОСНТ, что свидетельствует о полном сохранении электронной зонной структуры заполненных ОСНТ.

На рис. 6 изображены рамановские спектры ОСНТ и композита CuI@ОСНТ. Согласно этим данным, в спектре нанокompозита CuI@ОСНТ происходит сдвиг RBM-полос по сравнению с незаполненными ОСНТ в низкочастотную область (с $161,9 \text{ см}^{-1}$ до $161,9 \text{ см}^{-1}$ и с $178,2$ до $177,6 \text{ см}^{-1}$, соответственно), что свидетельствует о незначительном увеличении диаметра трубок на $\sim 0,1 \text{ нм}$ (рис. 6, верхняя вставка). Одновременно с этим, в G-области спектра композита CuI@ОСНТ наблюдается значительное уширение G-полос и их сдвиг в низкочастотную область по сравнению с ОСНТ на $1,5\text{--}2 \text{ см}^{-1}$ (рис. 6, нижняя вставка), что может быть объяснено эффективным переносом электронов с наночастиц CuI на стенки ОСНТ, и как следствие, изменением электронной зонной структуры композита CuI@ОСНТ по сравнению с чистыми нанотрубками.

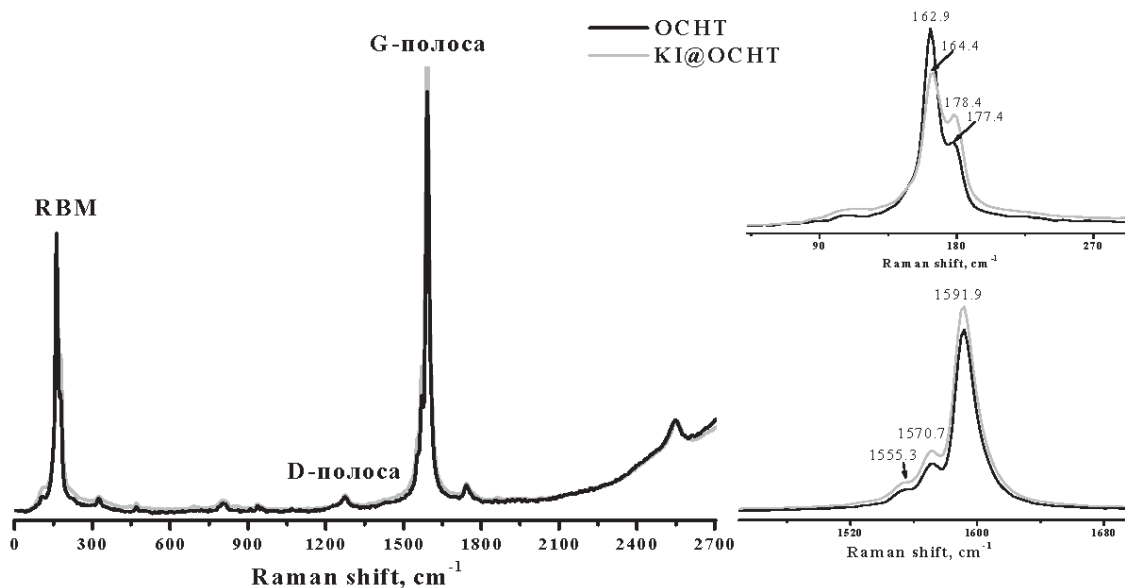


Рис. 5. Рамановские спектры OCNT и композита KI@OCNT: верхняя вставка соответствует полосам RBM образцов; нижняя вставка представляет G-область спектров

Fig. 5. Raman spectra of SWNT and KI@SWNT composite: the upper insert corresponds to RBM bands of the samples; the bottom insert represents the spectra G-region

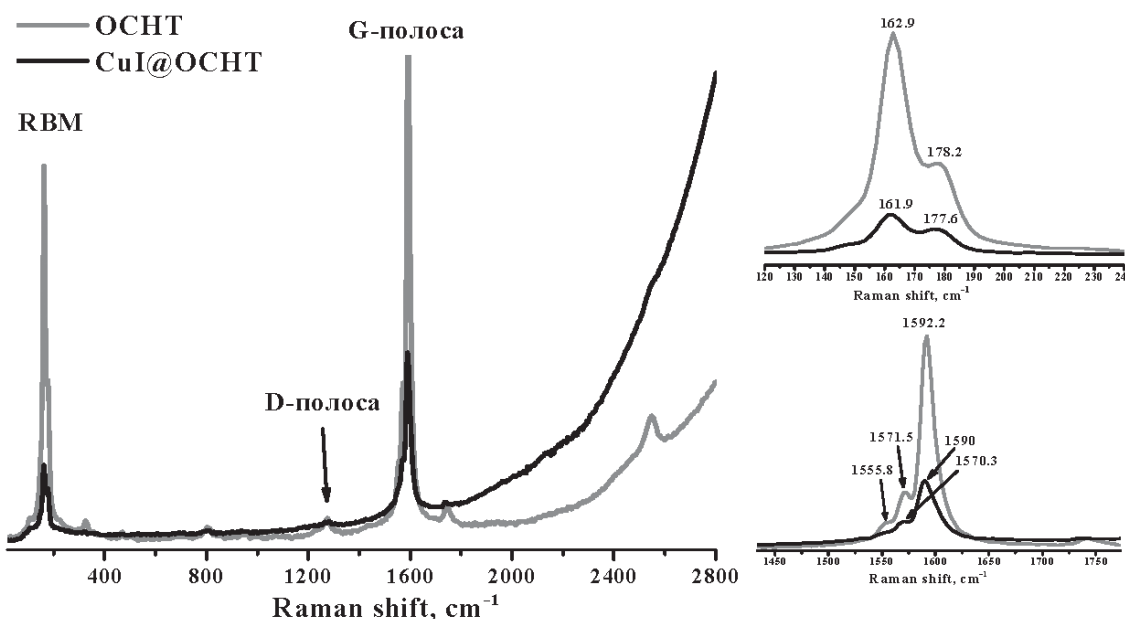


Рис. 6. Рамановские спектры OCNT и композита CuI@OCNT: верхняя вставка соответствует полосам RBM образцов, нижняя вставка представляет G-область спектров

Fig. 6. Raman spectra of SWNT and CuI@SWNT composite: the upper insert corresponds to RBM bands of the samples; the bottom insert represents the spectra G-region

В RBM-области рамановского спектра нанокompозита AgI@OCNT, представленного на рис. 7, наблюдается исчезновение одной из полос RBM (в области $\sim 161 \text{ cm}^{-1}$) по сравнению с OCNT. По-видимому, полное заполнение OCNT наночастицами AgI приводит либо к большому сдвигу полосы RBM, либо к сильному ее уширению с практически полным исчезновением, что связано с жесткой фиксацией атомов углерода в

структуре нанотрубок после их заполнения. Вторая полоса RBM в спектре нанокompозита значительно уширяется и сдвигается в высокочастотную область ($178,4 \text{ cm}^{-1}$) по сравнению с незаполненными нанотрубками, что свидетельствует о незначительном уменьшении диаметра трубок до $1,35 \text{ nm}$ (рис. 7, верхняя вставка). В G-области рамановского спектра AgI@OCNT наблюдается значительное уширение всех G-полос

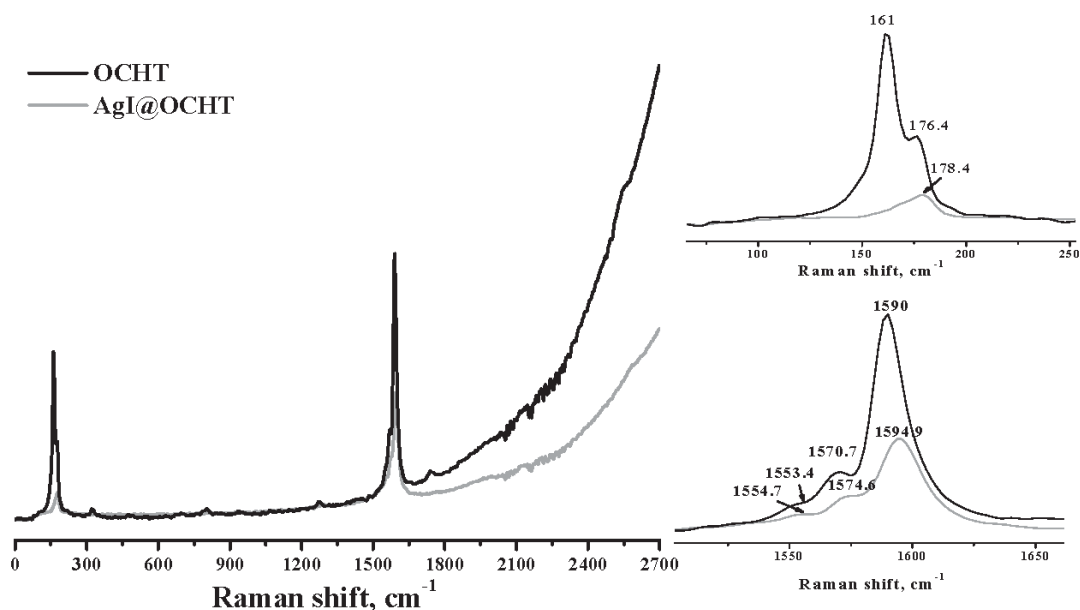


Рис. 7. Рамановский спектр ОЧНТ и композита AgI@ОЧНТ: верхняя вставка соответствует полосам RBM образцов; нижняя вставка представляет G-область спектров

Fig. 7. Raman spectra of SWNT and AgI@SWNT composite: the upper insert corresponds to RBM bands of the samples; the bottom insert represents the spectra G-region

и их сдвиг в высокочастотную область на $1,5-5 \text{ см}^{-1}$ ($1554,7 \text{ см}^{-1}$, $1574,6 \text{ см}^{-1}$ и $1594,9 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с ОЧНТ (рис. 7, нижняя вставка), что может быть объяснено как упрочнением связей С=С (в связи со сжатием трубок, наблюдаемым по полосам RBM, после их заполнения), так и переносом электронов со стенок ОЧНТ на наночастицы AgI, и как следствие, изменением электронной зонной структуры заполненных ОЧНТ.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе с использованием капиллярного метода было достигнуто формирование нанокристаллов различных классов материалов во внутренних каналах ОЧНТ – диэлектрика KI, полупроводникового соединения CuI и ионного проводника AgI. Более того, обработка углеродных нанотрубок расплавом йодида меди позволила впервые получить композит CuI@ОЧНТ. Данные капиллярной конденсации азота, рентгеноспектрального микроанализа и ПЭМ высокого разрешения полученных композитов продемонстрировали успешное заполнение внутренних каналов ОЧНТ одномерными нанокристаллами KI, CuI или AgI с их содержанием в нанотрубках от 35 до 75 вес.%. Наночастицы йодидов характеризовались хорошо упорядоченной структурой и некоторым искажением решетки по сравнению с объемным соединением. При этом нанокристаллы обладали преимущественной ориентацией с осью $\langle 100 \rangle$ (в случае KI) или $\langle 101 \rangle$ (для CuI и AgI), направленной вдоль оси ОЧНТ. Исследование композитов методом рамановской спектроскопии

обнаружило сдвиг характеристических RBM- и G-полос по сравнению незаполненными ОЧНТ, что свидетельствует об изменении электронной структуры композитов вследствие эффективного переноса заряда между нанотрубкой и внедряемым соединением: нанокристаллы CuI служат донором электронов, а AgI акцептируют электроны со стенок ОЧНТ.

Список литературы

1. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature. 1993. Vol. 363. P. 603–605.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56–58.
3. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Saito R. Physics of carbon nanotubes // Carbon. 1995. Vol. 33. P. 883–891.
4. Sloan J., Kirkland A. I., Hutchison J. L., Green M. L. H. Integral atomic layer architectures of 1D crystals inserted into single walled carbon nanotubes // Chem. Commun. 2002. P. 1319–1332.
5. Corio P., Santos A. P., Santos P. S., Temperini M. L. A., Brar V. W., Pimenta M. A., Dresselhaus M. S. Characterization of single wall carbon nanotubes filled with silver and with chromium compounds // Chem. Phys. Lett. 2004. Vol. 383. P. 475–480.
6. Fagan S. B., Filho A. G. S., Filho J. M., Corio P., Dresselhaus M. S. Electronic properties of Ag- and CrO₃-filled single-wall carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2005. Vol. 406. P. 54–59.
7. Kataura H., Maniwa Y., Abe M., Fujiwara A., Kodama T., Kikuchi K., Imahori H., Misa-

ki Y., Suzuki S., Achiba Y. Optical properties of fullerene- and non-fullerene-peapods // *Appl. Phys. A*. 2002. Vol. 74. P. 349–354.

8. Sloan J., Wright D. M., Woo H. G., Bailey S., Brown G., York A. P. E., Coleman K. S., Hutchison J. L., Green M. L. H. Capillarity and silver nanowire formation observed in single walled carbon nanotubes // *Chem. Comm.* 1999. P. 699–700.

9. Govindaraj A., Satishkumar B. C., Nath M. et al. Metal nanowires and intercalated metal layers in single-walled carbon nanotube bundles // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12. P. 202–205.

10. Dujardin E., Ebbesen T. W., Krishnan A., Treacy M. M. J. Wetting of single shell carbon nanotubes // *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 1472–1475.

11. Chen Y. K., Chu A., Cook J., Green M. L. H., Harris P. J. F., Heesom R., Humphries M., Sloan J., Tsang S. C., Turne J. F. C. Synthesis of carbon nanotubes containing metal oxides and metals of the d-block and f-block transition metals and related studies // *J. Mater. Chem.* 1997. Vol. 7. P. 545–549.

12. Sloan J., Dunin-Borkowski R. E., Hutchison J. L., Coleman K. S., Williams V. C., Claridge J. B., York A. P. E., Xu C., Bailey S. R., Brown G., Friedrichs S., Green M. L. H. The size distribution, imaging and obstructing properties of C₆₀ and higher fullerenes formed within arc-grown single walled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 316. P. 191–198.

13. Sloan J., Kirkland A. I., Hutchison J. L., Green M. L. H. Aspects of crystal growth within carbon nanotubes // *C. R. Physique*. 2003. Vol. 4. P. 1063–1074.

14. Krestinin A. V., Kislov M. B., Ryabenko A. G., in: Gucery S., Gogotsi Y. G., Kuznetsov V. (Eds.) Formation of nanofibers and nanotubes production // NATO Science series, II. Mathematics, Physics and Chemistry. Vol. 169. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2004, P. 107–114.

15. Krestinin A. V., Kiselev N. A., Raevskii A. V., Ryabenko A. G., Zakharov D. N., Zvereva G. I. Perspectives of single-wall carbon nanotube production in the arc discharge process // *Eurasian Chem. Tech. J.* 2003. Vol. 5. P. 7–18.

16. Brunauer S., Emmett P., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. Vol. 80. P. 309–319.

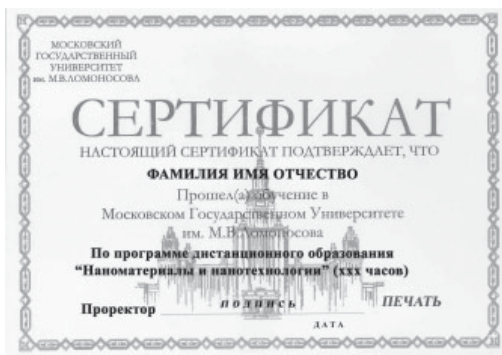
17. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. H. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73. P. 373–380.

18. Dresselhaus M. S., Eklund P. C. Phonons in carbon nanotubes // *Adv. Phys.* 2000. Vol. 49. P. 705–814.

19. Belin T., Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review // *Mat. Sci. Eng. B*. 2005. Vol. 119. P. 105–118.

20. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Jorio A., Filho A. G. S., Saito R. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 2043–2061.

21. Alvarez L., Righi A., Guillard T., Rols S., Anglaret E., Laplaze D., Sauvajol J.-L. Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 316. P. 186–190.





Дистанционные курсы — одна из развивающихся во всем мире перспективных форм современного образования. В марте 2008 г. ФНМ МГУ объявит прием на следующие Интернет-курсы по общеобразовательным программам и программе краткосрочного повышения квалификации «Наноматериалы и нанотехнологии» (вся дополнительная информация — на сайте www.nanometer.ru, адрес для переписки support@nanometer.ru).

В методическом обеспечении и реализации курсов принимают участие профессора и доценты МГУ им. М. В. Ломоносова и Российской академии наук, имеющие опыт экспериментальной работы и преподавания в области наноматериалов и нанотехнологий.

Программа курсов рассчитана по уровню подготовки на студентов естественно-научных специальностей ВУЗов, дипломированных специалистов, аспирантов и инженеров-исследователей. В то же время, любой слушатель, который считает себя готовым к такому обучению, может принять участие в программе. По успешному окончанию курсов слушатели в зависимости от количества и качества освоения курсов получают официальное удостоверение или сертификат установленного образца Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова о прохождении курсов с указанием их названий, академической трудоемкости и полученных аттестационных оценок. Для слушателей, освоивших лишь ограниченное количество лекций, факультетом наук о материалах будет выдаваться справка об участии в курсах, заверенная администрацией факультета.



СУСПЕНЗИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ОЛОВА ДЛЯ МИКРОПЕЧАТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛАНАРНЫХ СТРУКТУР

Д. М. Иткис¹, А. Я. Козьменкова¹, Е. А. Гудилин^{1,2} , М. Н. Румянцева²,
А. М. Гаськов², Ю. Д. Третьяков^{1,2} 

 Member of the International Editorial Board

¹ Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, Москва, 119992

² Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, Москва, 119992

Тел.: 939-47-29, факс: 939-09-98, e-mail goodilin@inorg.chem.msu.ru

A Sb-doped tin dioxide with a rutile structure was processed by a hydrothermal method yielding a suspension of ~30 nm nanoparticles and their ~150 nm aggregates of a single-phased $Sb_xSn_{1-x}O_2$ solid solution. Artificial spreading of the suspension by ink-jet printing allows to form planar structures with specified geometry demonstrating sensor activity.

Введение

В последнее время интенсивно развиваются технологии прототипирования элементов практически важных устройств с использованием микропечати [1, 2], в том числе гибких дисплеев, «электронной бумаги», сенсорных матриц, радиочастотных антенн – идентификаторов, магнеторезистивных датчиков, магнитных штрих-кодов для защиты документов, солнечных батарей, пленочных химических источников тока, компонентов фотонных и микроэлектронных интегральных схем. В случае трехмерной печати становится возможным изготовление мембран, керамических изделий сложной формы, медицинских имплантантов и т. д. Актуальность исследований в данной области связана с тем, что различные модификации технологий микропечати сочетают в себе универсальность, связанную с полной автоматизацией процесса разработки и изготовления конечных устройств, а также привлекательное соотношение цена/качество.

К одной из основных проблем дальнейшего развития и практического внедрения технологии микропечати относится поиск новых подходов к получению высокоэффективных расходных материалов («чернил») на основе прозрачных проводников (в системах Sn-In-O, Sn-Sb-O, Zn-In-O и пр.), полупроводников (квантовые точки, халькогениды, ZnO), сенсорных (SnO_2 ,

TiO_2), электрохромных (WO_3), магнитных (ферриты, манганиты), биосовместимых ($CaCO_3$, гидроксилалатит) материалов. Решение данной проблемы во многом сводится к оптимизации методик синтеза и химической модификации наночастиц с заданными химическим, фазовым составом, морфологией и функциональными свойствами, входящих в сложные коллоидные системы с заданными реологическими и физико-химическими характеристиками. В связи с этим, целью настоящей работы являлось исследование процессов получения и анализ свойств суспензий наночастиц на основе замещенного SnO_2 , выступающего в роли важнейшего компонента при микропечати большинства из указанных выше устройств.

Методика эксперимента

Для получения прозрачных проводящих оксидов использовали гидротермальную обработку [3, 4], соосаждение [5], метод микроэмульсий [6], пиролиз аэрозолей [7]. В настоящей работе наночастицы диоксида олова, легированного сурьмой, синтезировали гидротермальной обработкой соосажденных гидратированных оксидов олова и сурьмы. Исходный раствор хлоридов олова (IV) и сурьмы (V) получали растворением металлических Sn и Sb в концентрированной соляной кислоте с добавлением небольшого количества концентрированной HNO_3 . Полученный раствор

разбавляли дистиллированной водой в 2–3 раза и приливали рассчитанное количество раствора аммиака. Образовавшийся рыхлый белый осадок гидроксидов олова и сурьмы многократно промывали дистиллированной водой и центрифугировали до отрицательной реакции на Cl^- и NH_4^+ . После этого осадок переносили в тefлоновый сосуд, помещаемый в стальной автоклав, и заполняли водой приблизительно на 80 % объема. Автоклав выдерживали при 170 °C в течение 48 ч, охлаждали и затем извлекали полученную серо-голубую суспензию. В работе синтезировали наночастицы общего состава $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ со степенями замещения $x = 0,1; 0,2$ и $0,3$.

Анализ фазового состава образцов ксерогелей, полученных при криохимической сушке, путем высушивания суспензии при комнатной температуре или после политермического нагрева, проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (излучение $\text{CoK}\alpha$, диапазон 2θ от 20 до 70°, шаг 0,1°). Криохимическую сушку проводили в сублиматоре Labconco Freezone 6 при давлении ~20 мбар, для чего исходные образцы суспензии разбавляли приблизительно в 10 раз, распыляли через форсунку в жидкий азот, а замороженные криогранулы переносили в сублиматор. Сушку продолжали в течение 2–3 суток при постепенном повышении температуры от –40 до +40 °C. Отжиг высушенных при комнатной температуре образцов ксерогелей проводили в трубчатой печи (Nabertherm) при температурах 300 и 700 °C в течение 10–15 ч.

Морфологию полученных частиц исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (LEO Supra 50 VP). Элементный состав устанавливали путем рентгеноспектрального микроанализа с энергетической дисперсией (Oxford Instruments Inca Energy+). Удельную площадь поверхности образцов после криохимической сушки определяли по данным сорбции/десорбции азота (Quntochrome Nova 4200e) по методу BET. Стабильность частиц в политермическом режиме нагрева изучали с использованием термоанализатора Perkin Elmer Diamond. Распределение частиц по размерам оценивали в рамках модели полидисперсных микросфер по результатам измерений динамического светорассеяния (AVL SLS/DLS 5000). Сенсорные свойства ксерогеля измеряли в диапазоне температур 100–200 °C при периодическом введении 0,8 миллионных долей NO_2 в поток инертного газа-носителя.

Для микропечати использовали стандартный струйный принтер (Epson) с набором дополнительных пустых картриджей, в которые помещали полученные гидротермальным методом суспензии. Микропечать осуществляли на бумаге, стандартных прозрачных пленках для струйной печати (Verbatim), а также с использованием полированных кремниевых подложек размером несколько квадратных сантиметров.

Результаты и их обсуждение

По данным РФА образцы $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ со степенями замещения $x = 0,1; 0,2$ и $0,3$ после отжига при 700 °C обладали рентгенограммами, характерными для твердых растворов со структурой рутила, и не содержали заметного количества примесей (рис. 1). Увеличение степени замещения олова сурьмой не приводит к существенному изменению параметров кристаллической решетки, что связано с несущественным различием ионных радиусов Sn^{4+} и Sb^{5+} в четырехкоординированном окружении. В то же время, наличие легирования диоксида олова оксидом сурьмы подтверждалось не только однофазностью отожженных образцов, но и наличием характерной серо-голубой окраски суспензии непосредственно после гидротермальной обработки, которая сохраняется и после отжига. Ожидаемый элементный состав ксерогеля подтверждается также методом РСМА, в частности, для общего состава $\text{Sb}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$ он может быть оценен как $\text{Sb}_{0,09(2)}\text{Sn}_{0,94(5)}\text{O}_{2,01(2)}$, что, несомненно, демонстрирует отличное соответствие. Сильно уширенные дифракционные пики твердого раствора наблюдаются даже в исходных образцах, полученных после криохимической сушки без дополнительного отжига. Это свидетельствует о том, что образование твердого раствора происходит уже при гидротермальной обработке, то есть полученные суспензии фактически представляют собой готовые к употреблению электропроводящие «чернила» для микропечати контактов и других аналогичных применений.

На рис. 2 приведена типичная кривая потери массы образцов криохимически высушенных суспензий. Очевидно, что потеря массы происходит в две стадии — первая заканчивается около 100 °C (~6 масс. % от исходной навески), а

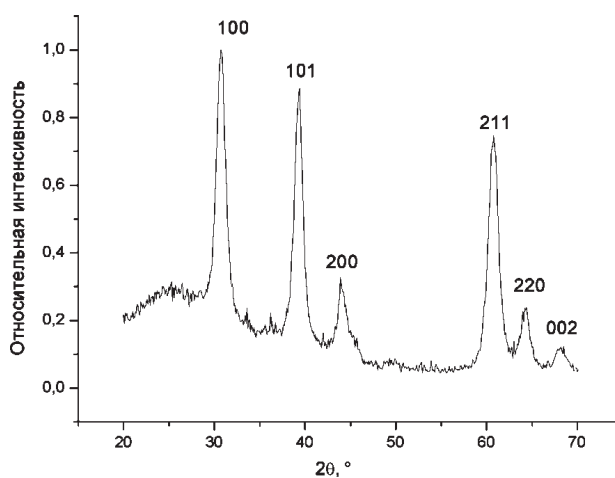


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Sb}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$ после отжига при 700 °C

Fig. 1. Diffractogram of $\text{Sb}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$ sample after annealing at 700 °C

вторая длится от 200 °С вплоть до высоких температур (дополнительно ~6 масс. %). По-видимому, первая ступень связана с потерей сорбированной на поверхности воды, в то время как вторая стадия — это потеря химически связанной воды (гидроксильных групп). Общий состав образца по данным термического анализа можно, соответственно, формально записать как $Sb_{0,09(2)}Sn_{0,94(5)}O_{2,01(2)} \cdot H_2O$.

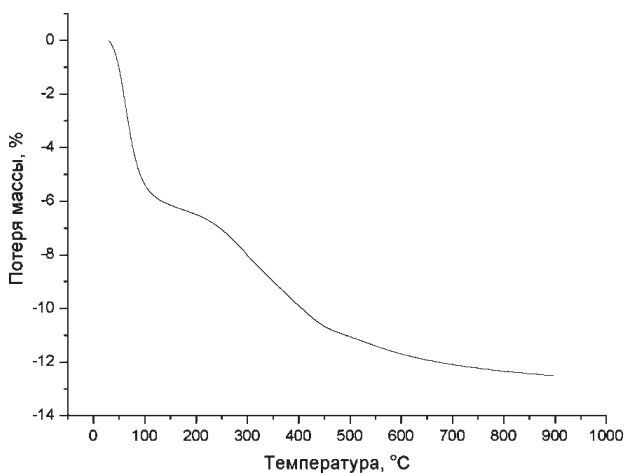


Рис. 2. Кривая потери массы для образца $Sb_{0,1}Sn_{0,9}O_2$
 Fig. 2. The curve of mass loss for $Sb_{0,1}Sn_{0,9}O_2$ sample

На рис. 3 приведена типичная микрофотография криохимически высушенной суспензии. Видно, что в суспензии присутствуют две фракции — ультрадисперсные частицы, а также их гелеобразные агломераты. Существование двух фракций в суспензии подтверждается и данными динамического светорассеяния. Так, на рис. 4 отчетливо видно существование двух пиков на кривой распределения при ~30 нм и ~150 нм.

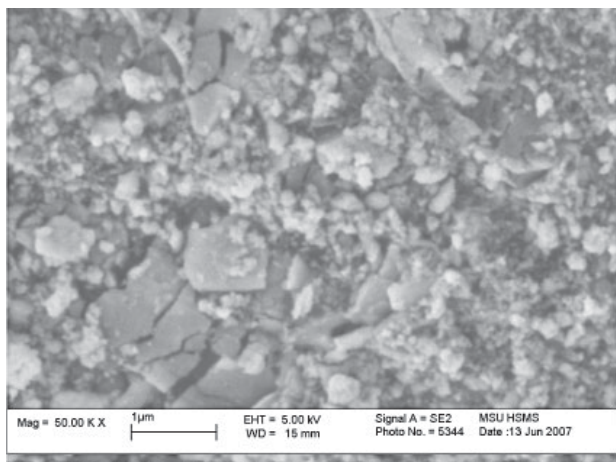


Рис. 3. Микрофотография криохимически высушенной суспензии частиц $Sb_{0,1}Sn_{0,9}O_2$
 Fig. 3. Microphotograph of cryochemically dried suspension of $Sb_{0,1}Sn_{0,9}O_2$ particles

Расчет кривых распределения производился в рамках модели сферических частиц без поправки на разницу рассеивающей способности в зависимости от массы частиц, что делает затруднительным количественное сравнение доли фракций в суспензиях. Оценка удельной площади поверхности как одного из важных факторов, определяющих дисперсность полученных частиц и возможности их практического использования, дает значение ~154 м²/г для образца $Sb_{0,1}Sn_{0,9}O_2$. Подобная величина вполне коррелирует с обнаруженными микроструктурными особенностями и кривой распределения частиц по размерам.

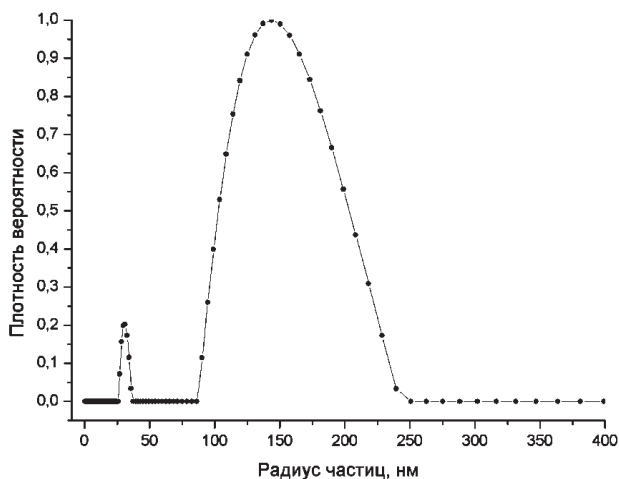


Рис. 4. Распределение частиц $Sb_{0,2}Sn_{0,8}O_2$ по размерам, полученное методом динамического светорассеяния

Fig. 4. Distribution of $Sb_{0,2}Sn_{0,8}O_2$ over dimensions, obtained by the method of dynamic light dispersion

Электрическую проводимость полученных частиц тестировали с помощью двухконтактного метода. Для этого суспензию наносили на стеклянную подложку, высушивали в сушильном шкафу при ~100 °С, после чего проверяли проводимость нанесенной пленки. Полученные образцы обладали электрическим сопротивлением на уровне всего 10–100 Ом при расстоянии между измерительными электродами ~1 мм и толщине пленки ~100–500 нм, то есть потенциально могут быть использованы для приготовления проводящих чернил для струйной микропечати. И действительно, микропечатать полученными суспензиями может быть осуществлена даже с использованием стандартного струйного принтера. Результат такой микропечати планарных структур на легированной кремниевой подложке показан на рис. 5 в виде двух параллельных стрелок толщиной около 200 нм. Точность воспроизведения микроструктур, сгенерированных компьютером, может быть существенно улучшена при использовании специальных принтеров.

Результаты измерений при различных температурах сенсорных свойств частиц, получен-

ных криосушкой приготовленных суспензий, приведены на рис. 6. Очевидно, что исследуемый материал обладает заметным сенсорным сигналом в отношении оксидов азота, достигающим величины 30–40 при температурах 100–



Рис. 5. Микроструктура, напечатанная суспензией наночастиц $Sb_xSn_{1-x}O_2$ на кремниевой подложке с помощью стандартного струйного принтера

Fig. 5. Microstructure, printed by the suspension of $Sb_xSn_{1-x}O_2$ nano-particles on silicon substrate using a standard jet printer

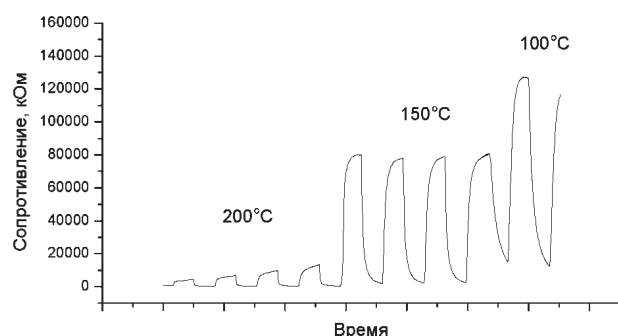


Рис. 6. Результаты измерений проводимости образца $Sb_{0.1}Sn_{0.9}O_2$ при различных температурах при наличии NO_2 в газовой атмосфере

Fig. 6. The results of measurements of $Sb_{0.1}Sn_{0.9}O_2$ sample conductivity under optional temperatures, with NO_2 present in the gas chamber

150 °С. Увеличение сенсорного сигнала с понижением температуры измерений, вероятно, связано с лучшей сорбцией NO_2 на поверхности материала.

Таким образом, предложена простая методика гидротермального синтеза наночастиц $Sb_xSn_{1-x}O_2$, обладающих проводимостью n-типа. Данная методика позволяет получать однофазные образцы твердого раствора с низким электросопротивлением непосредственно после стадии гидротермальной обработки. У полученных образцов обнаружены сенсорные свойства в отношении токсичных оксидов азота, а также продемонстрирована потенциальная возможность применения суспензий исследованных наночастиц при разработке сенсорных и проводящих чернил для струйной микропечати.

Благодарности

Авторы благодарны А. В. Гаршеву, А. В. Кнотько, Е. А. Смирнову, А. В. Вячеславу за помощь в проведении экспериментов. Работа поддержана РФФИ (гранты 07-08-00639-а, 07-03-00749-а, 07-03-12182-офи), ФЦНТИ, программой Президента РФ для молодых ученых (МД 1264.2007.3).

Список литературы

1. Song J. E., Kim Y. H., Kang Y. S. Preparation of indium tin oxide nanoparticles and their application to near IR-reflective film // Current Applied Physics. 2006. No. 6. P. 791–795.
2. Li Q., Lewis J. A. Nanoparticle Inks for Directed Assembly of Three Dimensional Periodic Structures // Advanced Materials 2003. No. 15. P. 1639–1643.
3. Xu H., Zhou H., Zhu G., Chen J., Liao C. Synthesis of tin-doped indium oxide nanoparticles by an ion-exchange and hydrothermal process // Materials Letters 2006. No. 60. P. 983–985.
4. Yanagisawaa K., Udawatte C. P., Nasu S. Preparation and characterization of fine indium tin oxide powders by a hydrothermal treatment and postannealing method // Materials Research Society. 2000. No. 6. P. 1404–1408.
5. Song J. E., Lee D. K., Kim H. W., Kim Y. I., Kang Y. S. Preparation and characterization of monodispersed indium-tin oxide nanoparticles // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2005. P. 539–542.
6. Sujatha Devi P., Chatterjee M., Ganguli D. Indium tin oxide nanoparticles through an emulsion technique // Materials Letters. 2002. No. 55. P. 205–210.
7. Itoh Y., Abdullah M., Okuyama K. Direct preparation of nonagglomerated indium tin oxide nanoparticles using various spray pyrolysis methods // Materials Research Society. 2002. No. 4. P. 1077–1086.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ ТУННЕЛЬНОГО МАНГАНИТА $Ba_6Mn_{24}O_{48}$

В. В. Де¹, Е. А. Померанцева¹, Я. Ю. Филиппов¹,

Е. А. Гудилин^{1,2}, Ю. Д. Третьяков^{1,2}

 Member of the International Editorial Board

¹ Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова

Ленинские горы, 1, Москва, 119992

Тел.: 939-47-29, факс: 939-09-98, e-mail goodilin@inorg.chem.msu.ru

² Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

Ленинские горы, Москва, 119992

Thermal stability of a protonated form of $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ tunnel phase was investigated for the first time as the one, which it may serve as an effective ion exchange matrix, when developing the new types of batteries. It was found, that irreversible structure destruction takes place near 450 °C, thus limiting a thermal range available for functioning of this one-dimensional proton conductor, demonstrating, nevertheless, the high level of mixed conductivity even at room temperature.

Введение

Кристаллическая структура фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ определена несколько лет назад [1] и представляет собой каркас, построенный за счет срастания туннелей разной формы и размера, в которые можно интеркалировать положительно заряженные ионы. Особый интерес к этому соединению вызывает возможность получения фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ в виде тонких, гибких и длинных кристаллических волокон — вискероов [2]. Недавно были предложены методики эффективного внедрения протонов [3] и лития [4] в нитевидные кристаллы и порошкообразные образцы фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$. Вискеры $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ и их протонированная H-форма могут найти применение в качестве электрохимически активных армирующих волокон со смешанной проводимостью на уровне единиц миллисименс уже при комнатной температуре для улучшения механических характеристик гибких катодных материалов, например, на основе ксерогелей V_2O_5 [5, 6], а также протон-проводящих полимеров. Благодаря своей «войлокообразной» структуре вискероы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ могут выступать в качестве эффективного электродного материала для газопроницаемых топливных ячеек или газовых сенсоров. Целью данной работы было установление температуры термического разложения фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ и происходящих при этом процессов для уточнения условий, в которых может функционировать этот уникальный материал.

Экспериментальная часть

Керамические образцы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ получали традиционным твердофазным методом с предварительным помолом и промежуточным перетиранием. В качестве исходных реагентов использовали $BaCO_3$ (ч. д. а.) и Mn_2O_3 (х. ч.). Mn_2O_3 предварительно выдерживали при 700 °C в течение 10–20 ч для разложения возможных примесей гидроксидов и соединений Mn (IV). Реагенты (Mn_2O_3 и $BaCO_3$) смешивали в заданном стехиометрическом соотношении и подвергали помолу в гептане в мельнице планетарного типа (FRITCH Pulverizette Series) в течение 1–2 ч. Из приготовленной таким образом шихты прессовали таблетки диаметром 8 мм при усилении 2–4 т, изотермический отжиг которых проводили при 950 °C ($p(O_2) = 0,21$ атм) в течение 50–100 ч. Для синтеза использовали трубчатую печь (Nabertherm).

Для получения H-формы фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ применяли обработку полученного порошка концентрированной HNO_3 в течение 7–8 дней при комнатной температуре. В дальнейшем порошок многократно промывали при комнатной температуре дистиллированной водой до нейтрального pH и затем высушивали в сушильном шкафу при ~60 °C.

Для исследования термической стабильности H-формы фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ из порошка прессовали таблетки, которые отжигали при температурах 110–1000 °C на воздухе в течение ~24 ч с закалкой на воздух.

Для рентгенофазового анализа использовался дифрактометр Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония, излучение $\text{Cu K}\alpha$ ср., геометрия Брега-Брентано, шаг $0,05^\circ$ (2θ), диапазон съемки $10\text{--}80^\circ$ (2θ), съемку проводили в кварцевых кюветах без усредняющего вращения). Для определения параметров решетки использовали фокусирующую камеру Гинье FR-552 ($\text{Cu K}\alpha 1$, съемку проводили с использованием монокроматора и германия в качестве внутреннего стандарта). Параметры решетки рассчитывали с использованием $10\text{--}15$ рефлексов.

Термический анализ проводили на цифровом комплексе дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализа Pyris Diamond TG/DTA (Perkin-Elmer) на воздухе при скорости нагрева образцов $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур $20\text{--}1100^\circ\text{C}$; в качестве стандарта использовали оксид алюминия, масса навески для измерений составляла $10\text{--}15$ мг.

Элементный анализ образцов контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Perkin Elmer Optima 5300 (мощность плазменной горелки 1350 В, давление аргона ($99,998\%$) $\sim 8,57$ атм (120 psi), скорость подачи пробы 2 мл/сек). Погрешность метода составляет $\sim 4\text{--}5\%$. Для приготовления растворов навеску растворяли в азотной кислоте с добавлением перекиси водорода. В качестве стандарта использовали азотнокислый многоэлементный стандарт (Perkin Elmer Optima Family).

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на спектрометре Spectrum One (Perkin Elmer LLC, США) в диапазоне $400\text{--}8000$ cm^{-1} с шагом сканирования 4 cm^{-1} . Образцы прессовали в таблетки диаметром 13 мм со спектрально-чистым KBr (усилие прессования 4 т, давление ~ 300 МПа) из расчета $0,1\text{--}1$ мг порошка на 100 мг KBr. Анализ спектров проводили на основании литературных данных.

При выполнении йодометрического титрования использовали насыщенный водный раствор йодида калия (KI, «Fluka», х. ч.), стандартизованный фиксагал (кристаллический $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, запаянный в стеклянные ампулы), однопроцентный раствор крахмала, соляную кислоту (HCl, х. ч., пл. 1,4) и стандартный набор химической посуды для титрования. Три навески образца массой $5\text{--}10$ мг растворяли в 20% водном растворе KI с добавлением нескольких капель концентрированной HCl. Раствор помещали в тонкий цилиндрический стакан на 50 мл и закрывали Парафильмом® для предотвращения реакции с воздухом и потери паров йода. После полного растворения анализируемого образца йод оттитровывали стандартным $0,1$ М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ H-формы фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ (рис. 1) показывает, что сохраняются все основные рефлексы [1], характерные для исходной структуры: [530], [600], [620], [411], [321], а также не происходит заметной аморфизации материала. Параметры элементарной ячейки для образца фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, полученного выдерживанием в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре в течение семи дней, составляют: $a = 18,033(6)$ Å, $c = 2,833(1)$ Å, т. е. существенным образом (на $\sim 0,15$ Å) меняется параметр a исходной фазы, в то время как параметр c остается практически неизменным (табл. 1). Такая большая величина изменения параметра a связана, во-первых, с удалением из структуры ионов бария с большим ионным радиусом. По данным рентгеноспектрального микроанализа и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой содержание бария в H-форме фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ понижается на ~ 30 ат. % по сравнению с исходной фазой (табл. 1). Во-вторых, уменьшение параметра a является следствием увеличения средней степени окисления марганца от $3,5$ до $3,8\text{--}3,9$ (по данным йодометрического титрования, табл. 1). Аналогичное явление наблюдается при экстракции ионов щелочных металлов из голландита [7] и литий-марганцевых шпинелей [8, 9], а общепринятым механизмом, объясняющим этот процесс, является диспропорционирование Mn(III) на остающийся в стенках туннелей Mn(IV) и переходя-

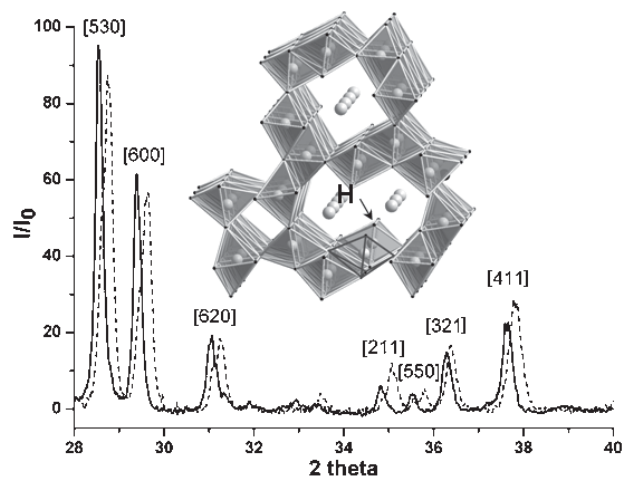


Рис. 1. Дифрактограммы образцов исходной (сплошная линия) и протонированной (пунктирная линия) фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$. На вставке изображен фрагмент кристаллической структуры H-формы фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, показывающий гипотетический вариант размещения внедренного протона

Fig. 1. Diffractograms of the samples in the original (solid line) and rendered (dotted line) phase of $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$. Shown as the insert is the fragment of crystalline structure of H-form of $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ phase, demonstrating the hypothetical variant of the implanted proton allocation

щий в раствор Mn^{2+} . Действительно, анализ химического состава раствора, полученного в процессе образования Н-формы фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, показал наличие в нем как ионов бария, так и ионов марганца в соотношении Ba:Mn $\sim 1:1,5$, что исключает протекание конгруэнтного растворения фазы в азотной кислоте, а также свидетельствует о том, что процесс протонирования не может ограничиваться просто ионным обменом, сопровождающимся вымыванием ионов бария в раствор. Таким образом, в стенках туннелей фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ формируются дефекты, представляющие собой отсутствующий атом марганца и часть его координационного кислорода (рис. 1, вставка), при этом, по-видимому, искажается ближайшее координационное окружение ионов марганца, располагающихся вокруг дефекта.

Согласно данным ИК-спектроскопии, протоны, вошедшие в структуру, фиксируются в силу образования связей Mn – O-H [3]. Колебания в области $\sim 1100\text{ см}^{-1}$ (рис. 2), согласно литературным данным, являются наиболее интенсивными в ИК-спектрах манганитов и соответствуют деформационным колебаниям –ОН-групп, ассоциированных с марганцем [10]. При этом независимые структурные исследования показывают, что это гидроксил, который находится в объеме материала [11]. В ИК-спектре (рис. 2) также присутствует линия в районе $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям –ОН-групп, ассоциированных с марганцем в манганитах. При этом взаимодействие

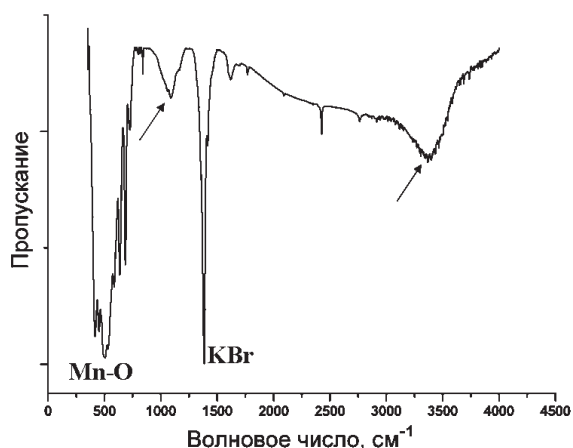


Рис. 2. ИК-спектр Н-формы фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, полученной выдерживанием в концентрированной HNO_3 в течение 15 дней. Стрелками отмечены линии в области $\sim 1100\text{ см}^{-1}$, отвечающие деформационным колебаниям –ОН-групп, и в области $\sim 3500\text{ см}^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям –ОН-групп. Обозначены также колебания решеточных Mn-O-групп и остаточная линия матрицы KBr

Fig. 2. IR-spectrum of $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ phase H-form, obtained after treatment in concentrated HNO_3 within 15 days. The arrows point to the lines in the area of $\sim 1100\text{ см}^{-1}$, corresponding to strain oscillations of –OH groups, and those in the area of $\sim 3500\text{ см}^{-1}$, corresponding to stretching vibrations of –OH groups. Also highlighted are the vibrations of grid Mn-O groups and the residual line of KBr matrix

гидроксидов с соседними атомами кислорода приводит к существенному уширению данного пика, который мы не смогли зафиксировать в предыдущих экспериментах [3] в силу малой интенсивности набранного спектра.

Результаты ТГ/ДТА анализа Н-формы фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ показаны на рис. 3. Как видно из рисунка, кривая потери массы имеет ступенчатую форму, а в области 600 °C наблюдается нехарактерный для процессов разложения набор массы. Потеря массы на начальном этапе нагрева (до $\sim 100\text{--}150\text{ °C}$, $\sim 1\text{ масс. \%}$) скорее всего связана с «испарением воды», локализованной на поверхности в форме –ОН-групп [12].

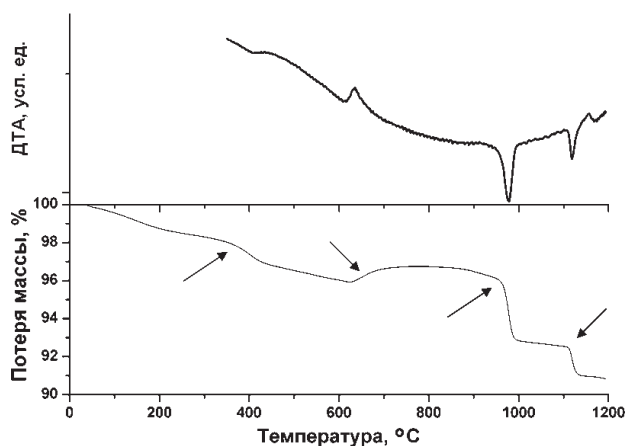


Рис. 3. Данные термического анализа протонированных вискерсов $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, полученных при выдерживании в концентрированной HNO_3 при комнатной температуре в течение 7 дней. Стрелками отмечены температуры начала процессов, обсуждаемых в тексте

Fig. 3. The data of thermal analysis of $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ grinded whiskers, obtained after treatment in concentrated HNO_3 at the room temperature within 7 days. The arrows point to the initial temperatures of the processes, discussed in the text

Дифрактограммы образцов Н-формы фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, отожженных при температурах $110\text{--}1000\text{ °C}$ в течение 24 ч с закалкой на воздух, показаны на рис. 4. Н-форма стабильна до температуры $\sim 400\text{--}450\text{ °C}$, выше которой происходит ее распад с образованием голландита $Ba_{2-x}Mn_8O_{16}$ ($x \sim 1$).

Согласно данным термического анализа, при нагревании от 150 до 600 °C образец теряет $\sim 3\text{ масс. \%}$, что скорее всего связано с удалением протонов из структуры (то есть протеканием химической реакции, сопровождающейся переходом молекул воды в газовую фазу). Детальный анализ образца фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, выдержанного в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре в течение 15 дней, показал, что в образце содержится $0,33\text{ масс. \%}$ атомов водорода, согласно данным йодометрического титрования, степень окисления марганца составляет $+3,9$, соотношение Ba:Mn в объе-

Химический состав, параметры элементарной ячейки и средняя степень окисления марганца для исходной и протонированной* фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$

Образец	Параметры элементарной ячейки, Å	$n(\text{Ba}):n(\text{Mn})$ (РСМА)	$n(\text{Ba}):n(\text{Mn})$ (АЭС)	$n_{\text{ср}}$ для Mn^{n+} (йодометрическое титрование)
Исходные висеры $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$	$a = 18,188(3);$ $c = 2,838(1)$	0,98:4,00	0,93:4,00	+3,5
Протонированные висеры $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$	$a = 18,033(6);$ $c = 2,833(1)$	0,66:4,00	0,77:4,00	+3,85

* Н-форма фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ получена выдерживанием в конц. HNO_3 в течение 7 дней при комнатной температуре.

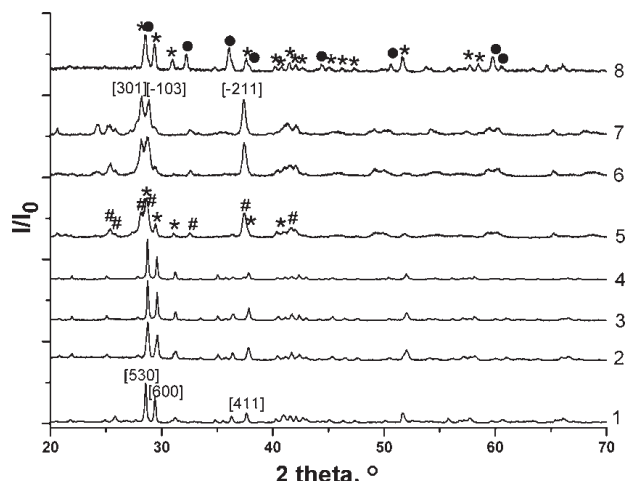
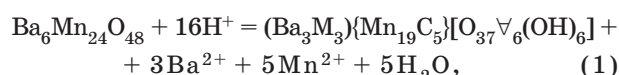


Рис. 4. Дифрактограммы порошкообразных образцов фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ (1), Н-формы фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ (2), а также Н-формы фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, отожженных при различных температурах после закалки на воздух: 3 — 110 °С, 4 — 450 °С, 5 — 550 °С, 6 — 630 °С, 7 — 825 °С, 8 — 1000 °С. Индексы Миллера отмечены для наиболее интенсивных пиков фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ и голландита $\text{Ba}_{2-3}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (отжиг при $T = 825$ °С). # — голландит; * — $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$; • — гаусманит Mn_3O_4

Fig. 4. Diffractograms of powdered samples of $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ phase (1), H-form of $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ phase (2) and H-form of $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ phase (3), annealed at optional temperatures after air tempering: 3 — 110 °С; 4 — 450 °С; 5 — 550 °С; 6 — 630 °С; 7 — 825 °С; 8 — 1000 °С. Miller indices are pointed for the most intensive phase peaks of $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ and gollandite of $\text{Ba}_{2-3}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (annealing at $T = 825$ °С). # — gollandite; * — $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$; • — gausmanite of Mn_3O_4

ме образца по данным РСМА понижается до ~1:7, а в растворе, по данным АЭС, соотношение Ва:Мн составляет ~1:1,5. Это позволяет формально описать состав протонированной формы как $\text{H}_6\text{Ba}_3\text{Mn}_{19}\text{O}_{43}$ в соответствии со следующим уравнением протекающего процесса:



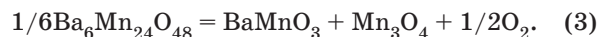
где М — незанятые позиции в подрешетке Ва, образовавшиеся в результате ионного обмена (протонирования), С — дефекты (вакансии) в подрешетке марганца, возникающие за счет перехода в раствор ионов Mn^{2+} и O^{2-} , $\nabla(\text{OH})$ — вакансия в кислородной подрешетке, взаимодействующая с

гидроксил-ионами, образовавшимися при локализации протонов на октаэдрах MnO_6 .

В диапазоне температур 400–825 °С для фигуративных точек состава Ва:Мн = 1:6–1:7, что соответствует типичному соотношению катионов в протонированных формах фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, согласно схеме фазовых соотношений [2], должны сосуществовать две фазы — состава $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ и $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ (голландит) (ASTM [38-476]), что и наблюдается в действительности (рис. 4). Наблюдающийся при 600 °С набор массы может быть связан с доокислением образовавшихся при более низких температурах дефектных фаз, кристаллизующихся в структурах голландита и $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$. Согласно данным рентгенофазового анализа, дальнейший отжиг (при 1000 °С) приводит к образованию фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ и гаусманита Mn_3O_4 , что соответствует продуктам реакции, образующимся при распаде фазы голландита $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ при ~930 °С, согласно уравнению (2):



По данным термического анализа (рис. 3), при температуре ~930–950 °С наблюдается потеря массы ~5 %, что согласуется с уравнением (2) и со схемой фазовых соотношений, предложенных в работе [2]. Потеря массы ~2,5 % при ~1090 °С связана с термическим разложением фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ в соответствии с уравнением (3):



Таким образом, впервые установлен механизм распада и термический диапазон существования Н-формы фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, которая стабильна до температуры ~400–450 °С, выше которых происходит распад с образованием голландита $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$, что необходимо учитывать при будущих практических применениях Н-формы фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$.

Авторы благодарны А. В. Гаршеву, А. В. Кнотько за помощь в проведении экспериментов. Работа поддержана РФФИ (гранты 07-08-00639-а, 07-03-00749-а, 07-03-12182-офи), ФЦНТП, программой Президента РФ для молодых ученых (МД 1264.2007.3).

Список литературы

1. Boullay P., Hervieu M., Raveau B. // *J. Solid State Chem.* 1997. Vol. 132. P. 239–248.
2. Goodilin E. A., Pomerantseva E. A., Krivetsky V. V., Itkis D. M., Hester J., Tretyakov Yu. D. // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15. P. 1614–1620.
3. Козлова М. Г., Гудилин Е. А., Вересов - А. Г., Померанцева Е. А., Леонова Л. С., Добровольский Ю. А., Третьяков Ю. Д. // Доклады Академии наук. 2006. Т. 411, № 1. С. 66–70.
4. Померанцева Е. А., Филиппов Я. Ю., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Вересов А. Г., Гудилин Е. А., Третьяков Ю. Д. // Доклады Академии наук. 2007. Т. 414. № 4. С. 487–492.
5. Померанцева Е. А., Козлова М. Г., Семенов Д. А., Ящук Т. С., Гудилин Е. А., Третьяков Ю. Д. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 1 (45). С. 51–56.
6. Pomerantseva E. A., Kozlova M. G., Didenko K. V., Veresov A. G., Goodilin E. A., Tretyakov Yu. D. // *Mendeleev Commun.* 2007. Vol. 17. P. 16–17.
7. Kijima N., Takahashi Y., Akimoto J., Awaka J. // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 2741–2750.
8. Tang W., Kanoh H., Ooi K., Wang Y. // *J. Mater. Sci. Lett.* 2000. Vol. 19. P. 1361–1363.
9. Venkatraman S., Manthiram A. // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177. P. 4244–4250.
10. Kohler T., Armbruster T., Libowitzky E. // *J. Solid State Chem.* 1997. Vol. 133. P. 486–500.
11. Post J. E., Heaney P. J. // *Am. Mineralogist.* 2004. Vol. 89. P. 969–975.
12. Giovanoli R. // *Thermochimica Acta.* 1994 Vol. 234. P. 303–313.



Ninth International Conference on the Science and Application of Nanotubes

Le Corum, Montpellier, France, June 29 - July 4, 2008

Scope:

Nanotubes belong to a class of materials which owing to their quasi one-dimensional structure exhibit a variety of fascinating properties and offer a diversity of issues for research of both fundamental and practical interest. This meeting will bring leading scientists in the area of nanotube science together to evaluate past and define future trends of this exciting field. The conference will address progress at the frontiers of fundamental as well as applied research and will allow participants to exchange ideas and results of their latest work in an informal atmosphere.

Topics receiving special attention include:

- Mechanical properties of nanotubes and composite materials
- Electronic and optical properties
- Progress in nanotube synthesis and purification
- Chemical modification and tailoring of nanotube properties
- Applications

Three satellite workshops will precede the NT08 conference on June 28, 2008. The location of the satellite workshops is identical to that of NT08:

CCTN08: Computational Challenges and Tools for Nanotubes,

MSIN08: Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes,

NTBM08: Carbon Nanotube Biology and Medicine.

Important dates

March 31 st , 2008	Early registration deadline for exhibitors (discounted rate)
April 13 th , 2008	Deadline for abstract submission
April 13 th , 2008	Deadline for stand reservation (exhibitors)
April 27 th , 2008	Deadline for abstract corrections
May 15 th , 2008	Deadline for hotel reservation
May 15 th , 2008	Registration deadline
June 28 th , 2008	Satellite Meetings
June 29 th , 2008	Tutorials
June 29 th , 2008	Evening welcome reception for all participants
June 29 th - July 4 th , 2008	Scientific program of NT08
July 5 th , 2008	Departure

Dr. Annick Loiseau

(Laboratoire d'Etude des Microstructures)

Phone: +33-1-46-73-44-53

Fax: +33-1-46-73-41-55

Email: Annick.Loiseau@onera.fr

Dr. Jean-Louis Sauvajol

(Université Montpellier II)

Phone: +33-4-6714-3592

Fax: +33-4-6714-4637

Email: sauva@levn.univ-montp2.fr

Professor Jean-Christophe Charlier

(Université de Louvain)

Phone: +32-1047-3564

Fax: +32-1047-3452

Email: charlier@pcpm.ucl.ac.be

Professor David Tomanek

Phone: +1-517-355-9702

Fax: +1-517-353-4500

Email: tomanek@pa.msu.edu

<http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html>

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Nb}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{Cs}_{0,6}\text{O}_8\text{Cl}_2$ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. О. Чаркин^{1,2}, Д. Н. Лебедев²

¹Химический факультет

²Факультет наук о материалах

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Ленинские горы, 1, Москва, 119991

Тел.: (495)-9393504, e-mail: charkin@inorg.chem.msu.ru

A novel series of layered bismuth oxyhalides, $\text{Bi}_{3,5}\text{Ln}_{0,5}\text{Nb}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{Q}_{0,6}\text{O}_8\text{X}_2$, Ln = La, Ce, Nd; Q = Rb, Cs; X = Cl, Br, has been prepared via ceramic route. Their crystal structure corresponds to alternation of fluorite, perovskite, and α -CsCl derived slabs, as a $n = 1$ member of the earlier found homological series, $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Q}_{0,6}\text{Z}_2]$. Rietveld refinement has been applied to determine the structure of $\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Nb}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{Cs}_{0,6}\text{O}_8\text{Cl}_2$ ($P4/mmm$, $a = 3.8492(1)$ Å, $c = 18.6090(4)$ Å, $R_p = 0.1382$, $R_{wp} = 0.1146$, $R_I = 0.0639$).

Введение

Многокомпонентные оксиды и оксогалогениды висмута со слоистыми структурами составляют обширное семейство с богатой и нетривиальной кристаллохимией. Общим элементом структур большинства его представителей являются положительно заряженные металл-кислородные слои $[\text{Bi}_{2-x}\text{L}_x\text{O}_2]$ (L — щелочные или щелочноземельные катионы, а также Pb^{2+} , Cd^{2+}) и $[\text{Bi}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{4+y}]$ (M — редкоземельные катионы, а также Sb^{3+} , Te^{4+}), построенные по мотиву флюорита. Разделяющие их анионные прослойки могут иметь различное строение — от слоев изолированных одноатомных или молекулярных анионов до широких блоков, построенных по мотиву NaCl , CsCl , CaTiO_3 и т. д. [1–8]. Это семейство интересно и тем, что многие его представители обладают свойствами сегнетоэлектриков [5], ионных проводников [2], катализаторов селективного окисления углеводородов [8] и т. д. Последнее в основном относится к так называемым фазам Ауривиллиуса — соединениям, структура которых построена чередованием висмут-кислородных флюоритных и металл-кислородных перовскитных слоев [1].

В предыдущем сообщении [9] нами были спрогнозированы и описаны первые представители нового семейства многокомпонентных оксогалогенидов висмута. В их структурах флюоритоподобные слои $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ попеременно разделяются металл-галогенидными слоями $[\text{Q}_{0,6}\text{Z}_2]^{1,4-}$ ($\text{Q} = \text{Cs}$, $\text{Z} = \text{Cl}$, Br), построен-

ными по мотиву хлорида цезия, и перовскитоподобными блоками $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2,6-}$ ($n = 1-3$, $\text{A} = \text{Bi}$, Nd ; B = совокупность Fe^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} , в зависимости от n). Наиболее высокосимметричные кристаллические структуры образуются, если в позиции A перовскитоподобного слоя размещаются ионы Ln^{3+} начала ряда, как и в случае родственных фаз Ауривиллиуса [7]. Однако в случае $n = 1$ перовскитные слои не содержат катионов A , и такой механизм получения высокосимметричных структур не может быть реализован. Прототипное же соединение $\text{Bi}_4\text{Nb}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{Cs}_{0,6}\text{O}_8\text{Cl}_2$ ($\equiv [\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Nb}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{O}_4][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Cs}_{0,6}\text{Cl}_2]$) кристаллизуется в ромбической симметрии [9]. В качестве альтернативного варианта может быть использовано замещение Bi^{3+} во флюоритных слоях $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ на катионы с тем же зарядом и близким значениями ионных радиусов, но более изотропным окружением, т. е. не обладающие неподеленной парой электронов; этому набору требований удовлетворяют катионы РЗЭ начала ряда.

Настоящая работа является продолжением [9] и посвящена поиску тетрагональных твердых растворов с $n = 1$ типа $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{Cs}_{0,6}\text{O}_8\text{Cl}_2$ и определению их кристаллической структуры.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали оксиды Bi_2O_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , галогениды щелочных металлов (цезия, рубидия) и РЗЭ ($\text{LnX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Галогениды CsX перед ис-



пользованием высушивали при 130 °С в течение 2–3 ч.

В качестве предшественников использовали оксогалогениды BiOX и LnOX. Оксогалогениды висмута и лантана получали по стандартным методикам [10], за исключением CeOCl, PrOCl и TbOCl, которые при использовании стандартных методик (пирогидролит и использование воздуха в качестве газа-носителя) получают с низким выходом и примесью большого количества CeO₂, Pr₆O₁₁ или Tb₄O₇, соответственно. Совершенно чистые препараты этих оксохлоридов были получены при использовании в качестве газа-носителя водорода. Температура пирогидролита составляет 550–570 °С, время – 2–3 ч. Охлаждение полученных веществ проводили в токе сухого водорода, во избежание низкотемпературной гидратации LnOCl. Данный метод дает хорошие результаты и при получении оксобромидов Ce, Pr и Tb.

Смеси исходных веществ, взятых в соответствии со стехиометрией предполагаемых новых соединений, тщательно перетирали в агатовой ступке, предварительно прессовали в таблетки (диаметр 8 мм, давление 8 т/см², время выдержки 30–60 с), помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления (2–5)·10⁻² Торр, отпаивали и отжигали в течение 120–150 ч при 800–820 °С с одним промежуточным перетиранием.

Фазовый состав всех полученных препаратов устанавливали методом рентгенофазового анализа (камера Гинье – де Вольфа FR-552, излучение CuKα₁, Ge в качестве внутреннего стандарта).

Исследование полученных веществ на отсутствие центра симметрии в структуре проводили методом генерации второй гармоники лазерного излучения с использованием Nd:YAG лазера с рабочей длиной волны λ = 1064 мкм.

Поиск максимальной степени замещения Bi³⁺ на Ln³⁺ был проведен для серии Bi_{4-x}La_xNb_{0,6}W_{0,4}Cs_{0,6}O₂Cl₂. При 800 °С твердый раствор устойчив в диапазоне x = 0,3–0,5. На рентгенограммах этих составов не наблюдали ромбического расщепления части ярких линий и их удалось полностью проиндексировать в тетрагональной симметрии. Заместить на лантан большее количество висмута не удалось, поэтому этот препарат был выбран для проведения рентгеноструктурного анализа.

Поиск аналогов с другими РЗЭ мы проводили для составов с x = 0,5, при этом однофазные образцы получены нами лишь для соединений La–Nd. Параметры элементарных ячеек однофазных образцов приведены в таблице 1. Отметим, что проще всего получают лишь оксохлориды, содержащие цезий, а оксобромиды и соединения рубидия получают с большим трудом, что согласуется с данными [9] для других членов гомологического ряда с n = 2 и 3.

Таблица 1

Параметры тетрагональных субъячеек новых оксогалогенидов висмута

Состав	a, Å	c, Å
Bi _{3,7} La _{0,3} Nb _{0,6} W _{0,4} Cs _{0,6} O ₈ Cl ₂	3,8558(4)	18,609(3)
Bi _{3,6} La _{0,4} Nb _{0,6} W _{0,4} Cs _{0,6} O ₈ Cl ₂	3,8547(5)	18,591(4)
Bi _{3,5} La _{0,5} Nb _{0,6} W _{0,4} Cs _{0,6} O ₈ Cl ₂	3,8477(6)	18,604(3)
Bi _{3,5} La _{0,5} Nb _{0,6} W _{0,4} Rb _{0,6} O ₈ Cl ₂	3,8506(5)	18,202(4)
Bi _{3,5} La _{0,5} Nb _{0,6} W _{0,4} Rb _{0,6} O ₈ Br ₂	3,8853(8)	18,676(4)
Bi _{3,5} La _{0,5} Ta _{0,6} W _{0,4} Cs _{0,6} O ₈ Cl ₂	3,8491(7)	18,655(8)
Bi _{3,5} Ce _{0,5} Nb _{0,6} W _{0,4} Cs _{0,6} O ₈ Cl ₂	3,8512(4)	18,592(4)
Bi _{3,5} Nd _{0,5} Nb _{0,6} W _{0,4} Cs _{0,6} O ₈ Cl ₂	3,8471(4)	18,615(3)

Данные ГВГ-тестирования Bi_{3,5}La_{0,5}Nb_{0,6}W_{0,4}Cs_{0,6}O₈Cl₂ показали, что образец обладает незначительной нелинейно-оптической активностью (около 3 единиц кварцевого эталона) при комнатной температуре, которая обратимо исчезает при ≈330 °С (рис. 1). Величина сигнала ГВГ для других соединений при комнатной температуре составляет меньше 1 единицы SiO₂.

Рентгеноструктурное исследование

Массив рентгенодифракционных данных для Bi_{3,5}La_{0,5}Nb_{0,6}W_{0,4}Cs_{0,6}O₈Cl₂ был получен на дифрактометре STOE. Вычисления проводили с помощью пакета программ CSD [11]. Исходя из незначительного сигнала ГВГ и отсутствия на рентгенограмме признаков отклонения от тетрагональной субъячейки, при уточнении использовали модель, основанную на идеальной центросимметричной структуре.

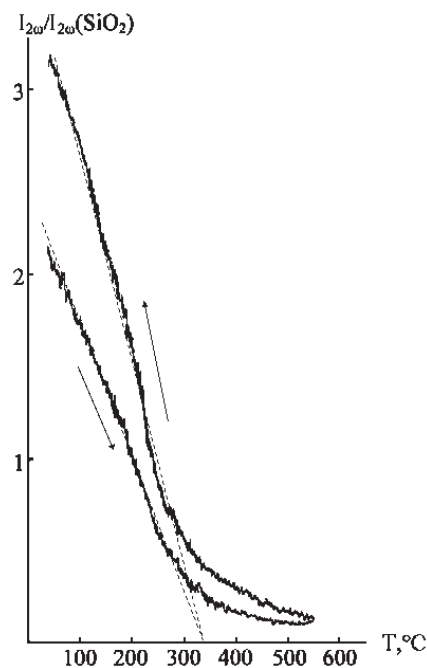


Рис. 1. Зависимость сигнала ГВГ от температуры для Bi_{3,5}La_{0,5}Nb_{0,6}W_{0,4}Cs_{0,6}O₈Cl₂

Fig. 1. GVG signal versus temperature for Bi_{3,5}La_{0,5}Nb_{0,6}W_{0,4}Cs_{0,6}O₈Cl₂

В качестве исходной модели использовали координаты атомов, рассчитанные на основе структур $Pb_{0,6}Bi_{1,4}Cs_{0,6}O_2Cl_2$ [3] и $Bi_2TiO_4F_2$ [12]. Заселенности позиций цезия и переходного металла фиксировали в соответствии со стехиометрией соединения. На основании результатов, полученных для $Bi_4NdTi_{1,6}Nb_{0,4}Cs_{0,6}O_8Br_2$ и $Bi_4Nd_2Ti_{2,4}Fe_{0,6}Cs_{0,6}O_{14}Cl_2$ [9], мы предположили, что ионы La^{3+} замещают Bi^{3+} только в позиции Bi2, обращенной к перовскитоподобным слоям. При уточнении теплового параметр Bi1 (100% Bi) оказался существенно меньше теплового параметра Bi2 (75 % Bi + 25 % La), что, на наш взгляд, указывает на практическое отсутствие ионов лантана в позиции Bi1. Как и при уточнении исходных моделей структур $Bi_4NdTi_{1,6}Nb_{0,4}Cs_{0,6}O_8Br_2$ и $Bi_4Nd_2Ti_{2,4}Fe_{0,6}Cs_{0,6}O_{14}Cl_2$, положение апиальных атомов кислорода перовскитных слоев (O2) определяется с наименьшей точностью, а расстояние Nb/W – O2 оказывается несколько заниженным (1,69(3) Å). Попытки моделировать разупорядоченное смещение атома O2 с оси 4 (в позиции $0, x, z$ и x, x, z) не привели к улучшению решения. Исходя из хорошей точности определения остальных межатомных расстояний и данных ГВГ-исследований, мы остановились на полученной модели, которая, на наш взгляд, достаточно достоверно описывает построение всей структуры в целом, хотя и недоучитывает тонкости структуры слоя $[Nb_{0,6}W_{0,4}O_4]$. Основные параметры эксперимента приведены в таблице 2, теоретический, экспериментальный и разностный рентгенодифракционные профили — на рис. 2. Координаты атомов и межатомные расстояния суммированы в таблицах 3 и 4.

Таблица 2

Параметры рентгеноструктурного эксперимента	
Формула	$Bi_{3,5}La_{0,5}Nb_{0,6}W_{0,4}Cs_{0,6}O_8Cl_2$
Формульный вес	1112,89
Цвет	Желтый
Симметрия	Тетрагональная
Пространственная группа	$P4/mmm$ (№123)
Параметры ячейки:	
a , Å	3,8492(1)
c , Å	18,6090(4)
V , Å ³	276,9(1)
Z	1
Расчетная плотность, г/см ³	7,249(3)
Дифрактометр	STOE
Излучение	$CuK\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406$ Å)
Диапазон 2 θ	3–100
Количество рефлексов	130
Количество переменных	15
R -факторы:	
R_p	0,1381
R_{wp}	0,1146
R_I	0,0639
R_e	0,0545

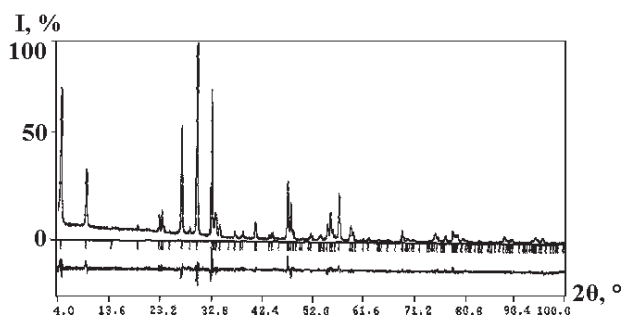


Рис. 2. Теоретический, экспериментальный и разностный профили для $Bi_{3,5}La_{0,5}Nb_{0,6}W_{0,4}Cs_{0,6}O_8Cl_2$ (внизу — карта пиков)

Fig. 2. Theoretical, experimental and differential profiles for $Bi_{3,5}La_{0,5}Nb_{0,6}W_{0,4}Cs_{0,6}O_8Cl_2$ (the map of peaks is in the bottom)

Таблица 3

Позиционные и тепловые параметры атомов в структуре $Bi_{3,5}La_{0,5}Nb_{0,6}W_{0,4}Cs_{0,6}O_8Cl_2$

Атом	Позиция	z	B	F
Cs	1a (0,0,0)	—	3,0(2)	0,6 Cs
Bi1	2g (0,0,z)	0,2180(1)	0,52(3)	1 Bi
Bi2	$2h$ ($1/2, 1/2, z$)	0,3543(1)	2,03(5)	0,75 Bi + 0,25 La
Cl	$2h$ ($1/2, 1/2, z$)	0,1305(4)	2,8(3)	1 Cl
Nb	1b (0,0, $1/2$)	—	0,38(8)	0,6 Nb + 0,4 W
O1	$4i$ ($1/2, 0, z$)	0,2874(7)	1,4(3)	1 O
O2	2g (0,0,z)	0,410(1)	9,8(11)	1 O
O3	$2e$ ($1/2, 0, 1/2$)	—	2,8(6)	1 O

Таблица 4

Межатомные расстояния в структуре $Bi_{3,5}La_{0,5}Nb_{0,6}W_{0,4}Cs_{0,6}O_8Cl_2$

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Cs – 8 Cl	3,654(6)	Bi2 – 4O2	2,91(3)
Bi1 – 4 Cl	3,175(4)	Nb – 2 O2	1,69(3)
Bi1 – 4 O1	2,322(8)	Nb – 4 O3	1,926(1)
Bi2 – 4 O1	2,295(8)		

Обсуждение результатов

Кристаллическая структура $Bi_{3,5}La_{0,5}Nb_{0,6}W_{0,4}Cs_{0,6}O_8Cl_2$ представлена на рис. 3. Как и ожидалось, она относится к той же слоистой серии общей формулой $[Bi_2O_2][A_{n-1}B_nO_{3n+1}][Bi_2O_2][Q_{0,6}Z_2]$ (в данном случае $n = 1$), что и структуры $Bi_4NdTi_{1,6}Nb_{0,4}Cs_{0,6}O_{11}Br_2$ ($n = 2$) и $Bi_4Nd_2Ti_{2,4}Fe_{0,6}Cs_{0,6}O_{14}Cl_2$ ($n = 3$) [9].

В соответствии с нашими предположениями, частичная замена Bi^{3+} на La^{3+} в структуре $Bi_4Nb_{0,6}W_{0,4}Cs_{0,6}O_8Cl_2$ приводит к значительному ослаблению, хотя, по-видимому, не полному исчезновению ромбической сверхструктуры, о чем свидетельствуют данные ГВГ-исследования и низкая точность определения апиального ато-



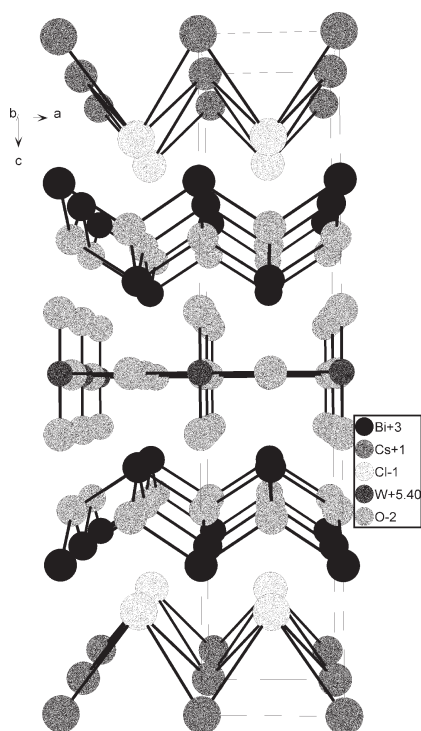


Рис. 3. Субъячейка $Bi_{3.5}La_{0.5}Nb_{0.6}W_{0.4}Cs_{0.6}O_8Cl_2$
 Fig. 3. Sub-cell of $Bi_{3.5}La_{0.5}Nb_{0.6}W_{0.4}Cs_{0.6}O_8Cl_2$

ма кислорода. Замена висмута на ионы редкоземельных элементов приводит также к значительному снижению температуры фазового перехода в centrosymmetric модификацию по сравнению с $Bi_4Nb_{0.6}W_{0.4}Cs_{0.6}O_8Cl_2$ (≈ 330 °C [настоящая работа] и ≈ 750 °C [9], соответственно).

Заметим, что подобная $Bi_{3.5}La_{0.5}Nb_{0.6}W_{0.4}Cs_{0.6}O_8Cl_2$ зависимость интенсивности сигнала второй гармоники от температуры $I_{2\omega}(T)$ наблюдалась для соединения $Pb_2Bi_3Nb_2O_{11}Cl$ с родственной структурой [13], однако, величина $I_{2\omega}$ при комнатной температуре для него на порядок выше, чем для $Bi_{3.5}La_{0.5}Nb_{0.6}W_{0.4}Cs_{0.6}O_8Cl_2$. Структуру $Pb_2Bi_3Nb_2O_{11}Cl$ также удалось решить лишь в centrosymmetric субъячейке ($P4/mmm$, $a_0 \times a_0 \times c_0$) даже с привлечением нейтронодифракционных данных, поскольку из-за разупорядочения катионной подрешетки размеры областей спонтанной поляризации очень малы и дают усредненную дифракционную картину. Поэтому структуру $Bi_{3.5}La_{0.5}Nb_{0.6}W_{0.4}Cs_{0.6}O_8Cl_2$, для которого величина сигнала ГВГ на порядок меньше, чем у $Pb_2Bi_3Nb_2O_{11}Cl$, мы также определили лишь для тетрагональной субъячейки.

Во всех трех структурах, относящихся к исследуемому семейству, положение апикальных

атомов кислорода перовскитоподобных слоев определяется с наименьшей точностью. Именно эти атомы в прототипных ромбических структурах фаз Ауривиллиуса смещаются из идеальных положений сильнее всего за счет химического взаимодействия с атомами висмута флюоритоподобных слоев. Смещения последних значительно меньше, и в структуре $Bi_{3.5}La_{0.5}Nb_{0.6}W_{0.4}Cs_{0.6}O_8Cl_2$ проявляются лишь в более высоком тепловом факторе атомов Bi2, обращенных к перовскитным слоям, по сравнению с Bi1, обращенным к металл-галогенидным слоям. То же наблюдается и в структурах родственных оксогоалогенидов [9].


Авторы выражают благодарность Шпанченко Р. В. (Химический факультет МГУ) за помощь в сборе данных рентгеноструктурного эксперимента и д. ф.-м. н. Стефановичу С. Ю. за проведение нелинейно-оптических измерений образца $Bi_{3.5}La_{0.5}Nb_{0.6}W_{0.4}Cs_{0.6}O_8Cl_2$.

Список литературы

1. Долгих В. А., Холодковская Л. Н. // Журн. неорг. химии 1992. Т. 37, № 5. С. 970–985.
2. Kendall K. R., Navas C., Thomas J. K., zur Loye H.-C. // Chem. Mater. 1996. Vol. 8. P. 642–649.
3. Charkin D. O., Berdonosov P. S., Moisejev A. M., et al. // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 147. P. 527–535.
4. Чаркин Д. О. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МГУ. 2001.
5. Ackerman J. F. // J. Solid State Chem. 1986. Vol. 62. P. 92–104.
6. Kusainova A. M., Stefanovich S. Yu., Dolgikh V. A., et al. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 1141–1145.
7. Исмаилзаде И. Г. Проблемы кристаллологии. М.: МГУ. 1972. С. 264–277.
8. Thomas J. M., Ueda W., Williams J., Harris K. D. M. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1989. Vol. 87. P. 33–45.
9. Чаркин Д. О., Дитятьев О. А., Ракунов А. Б. и др. // Журн. неорг. химии 2003. Т. 48. С. 195–203.
10. Практическое руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир. 1985. С. 643–644, 1175–1177.
11. Aksel'rud L. G., Grin' Yu. N., Zavalij P. Yu., et al. // 12th European Crystallographic Meeting, Moscow, 1989. Abstracts, P. 155.
12. Aurivillius B. // Arkiv f. Kemi 1952. B. 4. P. 39–43.
13. Kusainova A. M., Lightfoot P., Zhou W., et al. // Chem. Mater. 2003. Vol. 13. P. 31–47.



МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ МЕЗОПОРИСТОГО ОКСИДА ТИТАНА ПУТЕМ ЭКСТРАКЦИИ ТЕМПЛАТА РАСТВОРИТЕЛЕМ

М. В. Харламова, И. В. Колесник, А. С. Шапоров, А. В. Гаршев, А. С. Вячеславов, А. А. Елисеев, А. В. Лукашин*, Ю. Д. Третьяков** 

 Member of the International Editorial Board

Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, Москва, 119992
Тел.: 939-47-29, факс: 939-09-98

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 117907
Тел.: +7(495)939-52-48; e-mail: x-mari-mir@yandex.ru

Mesoporous titanium oxide was synthesized via template method with nonionic surfactant as structure-directing agent. Template removal was carried out by calcination and ethanol extraction: refluxing with ethanol and Soxhlett method. It was found that solvent extraction of template allows to modify pore size without change of phase composition and pore morphology. Also it was proved that the specific surface area has significant influence on photocatalytic activity of mesoporous TiO₂. When the samples with similar microstructure and phase composition were compared with the above, the ones possessing maximum specific surface area demonstrated the best activity.

Введение

В настоящее время необычайно высокий интерес к оксиду титана, полупроводнику с шириной запрещенной зоны 3,2 эВ, связан с возможностью окисления на его поверхности токсичных органических соединений до углекислого газа и воды. Под действием ультрафиолетового излучения с энергией, превосходящей ширину запрещенной зоны полупроводника, в объеме оксида титана происходит образование электрон-дырочной пары. Последующий выход носителей заряда на поверхность частицы оксида титана и их участие в химических превращениях приводят к формированию свободных гидроксильных радикалов, которые обладают чрезвычайно высоким окислительно-восстановительным потенциалом и поэтому способны окислить практически любое органическое соединение. Именно поэтому оксид титана, являющийся, кроме того, нетоксичным и относительно недорогим материалом, считается одним из наиболее перспективных фотокатализаторов и может находить широкое применение для очистки воды и воздуха от вредных для здоровья человека органических веществ, создания самоочищающихся и антибактериальных покрытий.

Существуют различные способы получения оксида титана: сольвотермальные методы, подходы, связанные с разложением различных титан-содержащих прекурсоров или прокаливанием гелей, полученных путем гидролиза различных соединений титана. Большинство способов синтеза позволяют получить оксид титана с невысокой удельной площадью поверхности и не дают возможности задавать параметры пористой структуры. Одновременно, по литературным данным, наиболее важными параметрами, влияющими на фотокаталитическую активность оксида титана, являются пористость, удельная площадь поверхности, степень кристаллическости и соотношение кристаллических модификаций (анатаза, рутила, брукита) в образцах [1]. С этой точки зрения перспективным способом получения является темплатный метод синтеза, позволяющий получить оксид титана, характеризующийся высокой удельной площадью поверхности и обладающий порами заданного размера и формы. Этот метод заключается в гидролизе алкоксидов или других соединений титана в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ, используемых в качестве темплатов. Они выступают в роли центров, вокруг которых организуются титан-содержащие поли-



гидроксокомплексы и формируется каркас из гидратированного оксида титана. После удаления темплата формируется пористый материал, полости которого в точности повторяют размер и форму используемых мицелл [2].

Способы удаления темплатов можно разделить на две группы. Наиболее часто используемым методом, отличающимся простотой реализации, является термическая обработка образцов в атмосфере кислорода. В результате данного процесса поверхностно-активное вещество удаляется из образцов в виде газообразных продуктов окисления. Однако при температурной обработке может происходить рост крупных частиц оксида, приводящий к разрушению мезопористой структуры и снижению площади поверхности получаемых материалов [3]. Другой способ удаления темплатов — экстракция растворителем — позволяет избежать роста кристаллических частиц при удалении темплата [4]. Кроме того, данный метод дает возможность контролируемой модификации фазового состава и пористости оксида титана и позволяет вторично использовать выделенный темплат. В связи с этим в данной работе для удаления темплата из образцов оксида титана провели сравнение двух способов удаления темплата из пор мезопористого TiO_2 . Экстракцию темплата растворителем осуществляли двумя путями: кипячением образца с трехкратной заменой растворителя и путем длительного промывания чистым растворителем при повышенной температуре (метод Сокслетта). Было исследовано влияние способа удаления темплата на структурные и фотокаталитические свойства мезопористого оксида титана. Кроме того, было изучено влияние ультразвуковой обработки, применявшейся в процессе синтеза, на структуру пор получаемых материалов.

Экспериментальная часть

1. Получение мезопористого TiO_2

Для синтеза мезопористого оксида титана в качестве темплата использовали неионный ПАВ, триблок-сополимер P123, в качестве титан-содержащего прекурсора — изопропилат титана. Навеску триблок-сополимера P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, BASF, 95 %) массой 4 г растворяли в дистиллированной воде и добавляли 0,0108 г фторида аммония. Присутствие NH_4F в реакционной смеси было необходимо для увеличения эффективности поликонденсации [5]. К полученному раствору для создания кислой среды ($\text{pH} \approx 2$) добавляли 12,4 мл 0,1 М HNO_3 . Затем по каплям при перемешивании на магнитной мешалке приливали 12,4 мл $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich, 97 %), что приводило к образованию белой суспензии. Мольное соотношение реагентов в смеси соответствовало 1 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$: 0,016 P123 : 14,79 HNO_3 :

0,01 NH_4F : 164,35 H_2O . Суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч, затем центрифугировали, промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального pH среды и высушивали на воздухе при 100 °С. Образцы, полученные таким способом, маркировались «M-TiO₂». Часть образцов в ходе гидролиза обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне Сапфир-4М, (мощность 430 Вт, рабочая частота 35 кГц). Обработку проводили по прошествии 1 ч от начала гидролиза образца в течение 30 мин. Образцы, полученные таким способом, обозначались как «M-TiO₂_US».

2. Удаление поверхностно-активного вещества

Удаление органической составляющей из образцов проводили двумя способами. Первый способ заключался в отжиге оксида титана в токе кислорода в течение трех часов при температуре 180 °С. Образцы, полученные этим способом, маркировались как «M-TiO₂_US_180» или «M-TiO₂_180». Второй способ заключался в экстракции темплата этанолом, в котором хорошо растворим P123. Темплат удаляли путем кипячения образца в этаноле с трехкратной заменой растворителя или при длительном промывании чистым этанолом при повышенной температуре (метод Сокслетта). Для реализации первого метода экстракции 1 г образца M-TiO₂ или M-TiO₂_US помещали в круглодонную колбу и добавляли 40 мл этанола. Полученную суспензию кипятили в течение 1 ч с обратным холодильником, а затем образец отфильтровывали. Эту процедуру повторяли 3 раза. После экстракции темплата образцы обозначались как «M-TiO₂_E» или «M-TiO₂_US_E». Для экстракции по методу Сокслетта использовали прибор, состоящий из круглодонной колбы, в которую помещали 20 мл этанола, стеклянной трубки с пористой перегородкой, на которую насыпали образец M-TiO₂ или M-TiO₂_US, и обратного холодильника. При кипячении растворителя, находящегося в круглодонной колбе, его пары конденсировались в обратном холодильнике, а затем попадали на образец. Таким образом, образец постоянно промывался чистым растворителем, в то время как темплат концентрировался в колбе. Экстракцию проводили в течение 8 ч. После удаления темплата данным методом образцы были обозначены как «M-TiO₂_S» или «M-TiO₂_US_S». Для кристаллизации аморфной фазы образцы после удаления темплата подвергались отжигу в токе кислорода при 180 °С.

3. Методы исследования

Исследование пористой структуры образцов проводили с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота при $T = 77 \text{ K}$ на приборе Nova 4200 (Quantachrome). Рентгенофазовый

анализ (РФА) и дифракцию рентгеновского излучения на малых углах (ДРИМУ) осуществляли на дифрактометре Rigaku 2500 D-max на CuK_α -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Идентификацию проводили с использованием картотеки JSPDS. Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ (ТГА/ДТА) образцов проводили с использованием термоаналитической системы Diamond Pyris (Perkin Elmer). Изучение микроструктуры образцов проводили на электронном микроскопе JEM-2000FXII (JEOL), ускоряющее напряжение — 200 кВ, использованные увеличения — от $\times 1000$ до $\times 400000$. Измерение фотокаталитической активности проводили на суспензии образцов в растворе метилоранжа (концентрация 13 мг/л), количество загружаемого образца — 60 мг. Облучение осуществляли с помощью лампы Vilber Lourmat VL-6.MC мощностью 6 Вт (длина волны излучения 312 нм). Отбор проб осуществляли через 0, 5, 15, 30, 60 и 90 м, концентрацию метилоранжа определяли фотометрически.

Обсуждение результатов

По данным рентгенофазового анализа, все образцы обладают кристаллической структурой уже после сушки при 100°C и состоят из смеси анатаза и брукита. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) синтезированного оксида титана, рассчитанный по формуле Шеррера [6], составляет 40–50 \AA . Отметим, что образцы, полученные с применением ультразвуковой обработки в процессе синтеза, состоят из несколько меньших по размеру частиц кристаллической фазы. Вычисленные величины ОКР приведены в таблице 1.

Для определения количественного соотношения фаз в полученных образцах использовали методику, описанную в работах [7,8]. Вычисления проводили по формулам:

$$W_A = k_A A_A / (k_A A_A + A_R + k_B A_B) \quad (1)$$

$$W_R = A_R / (k_A A_A + A_R + k_B A_B) \quad (2)$$

$$W_B = k_B A_B / (k_A A_A + A_R + k_B A_B) \quad (3)$$

где W_A , W_R , и W_B — массовые доли фаз анатаза, рутила и брукита, A_A , A_R , и A_B — интег-

ральные интенсивности пиков анатаза (101), рутила (110) и брукита (121), k_A , k_B — коэффициенты, равные 0,886 и 2,721 соответственно. Рассчитанное содержание фаз в образцах представлено в таблице 1.

По данным рентгенофазового анализа, отожженные образцы лучше закристаллизованы и состоят из смеси фаз анатаза и брукита. Следует также отметить, что при отжиге соотношение фаз анатаза и брукита практически не изменяется. Рассчитанный размер областей когерентного рассеяния составляет 50–60 \AA , то есть при температурной обработке происходит незначительный рост размеров частиц, при этом количественное соотношение фаз остается практически неизменным (таблица 1).

По данным капиллярной конденсации азота при 77 K , отжиг образцов при 180°C позволяет получить мезопористый оксид титана с удельной площадью поверхности до $320 \text{ м}^2/\text{г}$ и узким распределением пор по размерам. Данные о значениях удельной площади поверхностей образцов, а также о внутреннем объеме пор и их радиусе представлены в таблице 1. Отметим, что образец M-TiO₂-US-180, полученный с применением ультразвуковой обработки, обладает меньшим радиусом пор, чем образец M-TiO₂-180, полученный без применения ультразвука (рис.1). Кроме того, на кривой распределения пор по размерам для образца M-TiO₂-US-180 присутствует область, соответствующая наличию мезопористости. Этот факт можно объяснить тем, что при использовании ультразвука концевые части молекул темплата могут встраиваться в стенки мезопор (рис.2). Действительно, по данным дифракции рентгеновского излучения на малых углах, положение пика для образца, полученного с использованием ультразвуковой обработки, сдвигается в сторону меньших углов, что соответствует увеличению толщины стенок пор (рис.3). Толщину стенок пор можно оценить как разность между средним расстоянием между центрами соседних пор, полученным из данных дифракции рентгеновского излучения на малых углах, и удвоенным внутренним радиу-

Таблица 1

Характеристики мезопористого TiO₂, рассчитанные из данных низкотемпературной конденсации азота при 77 K и рентгенофазового анализа

Название образца	$S_{\text{пов}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Радиус пор, \AA	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Фазовый состав, % (± 5 %)		Размер ОКР, \AA (± 10 %)	
				Анализ	Брукит	Анализ	Брукит
M-TiO ₂	—	—	—	79	21	49	39
M-TiO ₂ US	—	—	—	83	17	45	36
M-TiO ₂ -180	230 \pm 10	24 \pm 1	0,31 \pm 0,05	78	22	55	52
M-TiO ₂ US-180	320 \pm 10	17 \pm 1	0,37 \pm 0,05	82	18	57	51
M-TiO ₂ E-180	190 \pm 10	17 \pm 1	0,38 \pm 0,05	77	23	60	52
M-TiO ₂ US E-180	210 \pm 10	11 \pm 1	0,29 \pm 0,05	79	21	57	51
M-TiO ₂ S-180	210 \pm 10	11 \pm 1	0,28 \pm 0,05	80	20	61	51
M-TiO ₂ US S-180	280 \pm 10	11 \pm 1	0,26 \pm 0,05	81	19	59	50



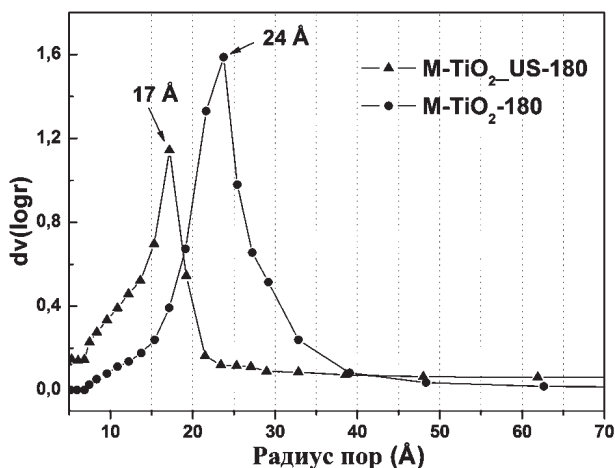


Рис. 1. Распределение пор по размерам для образцов $M-TiO_2-180$ и $M-TiO_2-US-180$

Fig. 1. Pore distribution according to size for the samples $M-TiO_2-180$ and $M-TiO_2-US-180$

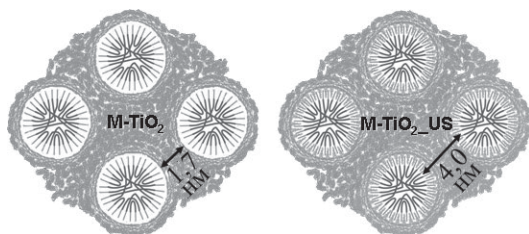


Рис. 2. Увеличение толщины стенок пор оксида титана, синтезированного с применением ультразвуковой обработки, за счет встраивания концевых частей молекул темплата в стенки пор

Fig. 2. Wall thickness growth of titanium oxide pores, synthesized using ultrasonic treatment, the first occurring due to embedding of end portions of template molecules into wall pores

сом пор, вычисленным по результатам низкотемпературной конденсации азота при 77 К. Для образца $M-TiO_2-180$ толщина стенок пор составляет 1,7 нм, а для образца $M-TiO_2-US-180$ — 4 нм.

Для эффективного осуществления экстракции темплата растворителем необходимо, чтобы поверхностно-активное вещество легко отделялось от мезопористой матрицы, сформированной вокруг мицелл темплата. При исследовании оксида титана, содержащего темплат и не подвергавшегося температурной обработке и экстракции поверхностно-активного вещества растворителем, методом термогравиметрического анализа было установлено, что потеря массы для образцов имеет относительно низкое значение и составляет 15 % для образца $M-TiO_2$. Этот факт можно объяснить удалением основной части темплата из образцов при промывке дистиллированной водой. Отметим, что для образца, подвергавшегося гидролизу с ультразвуковой обработкой, потеря массы примерно на 10 % больше, чем для образца, полученного без применения ультразвука. Вероятно, из образца $M-TiO_2$ основная масса темплата удаляется уже при

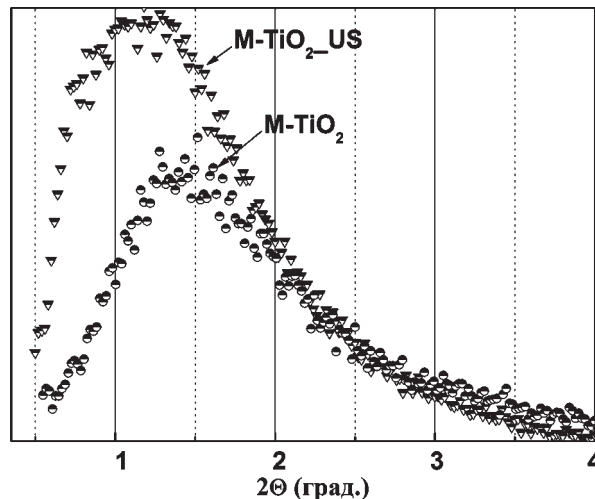


Рис. 3. Данные дифракции рентгеновского излучения на малых углах для образцов $M-TiO_2$ и $M-TiO_2-US$

Fig. 3. The data of diffraction of X-ray radiation at narrow angles for the samples $M-TiO_2$ and $M-TiO_2-US$

промывке, тогда как для образца $M-TiO_2-US$ удаление темплата затрудняется из-за наличия микропор в структуре. По данным термогравиметрического анализа для образцов после экстракции этанолом, наблюдается значительное уменьшение потери массы, по сравнению с образцами, не подвергавшимися экстракции, что свидетельствует об удалении значительной части темплата при экстракции растворителем (таблица 2).

По результатам низкотемпературной конденсации азота при 77 К, образцы после обработки в кипящем этаноле и отжига имеют меньшую удельную площадь поверхности, чем образцы после термической обработки без экстракции (таблица 1). Причем, данные изменения свойственны как образцам, полученным с использованием ультразвукового воздействия, так и образцам, полученным без ультразвука. В то же время, средний диаметр пор образцов мезопористого оксида титана уменьшается, что свидетельствует о релаксации стенок пор при экстракции темплата этанолом (рис. 4а и 4б). Описанные выше процессы относятся к обоим способам экстракции, однако экстракция поверхностно-активного вещества с помощью метода Сокслета позволяет получить образцы с существенно более высокой

Таблица 2

Данные термогравиметрического анализа

Название образца	Потеря массы, % ($\pm 1\%$)
$M-TiO_2$	15
$M-TiO_2-E$	10
$M-TiO_2-S$	11
$M-TiO_2-US$	25
$M-TiO_2-US-E$	15
$M-TiO_2-US-S$	14

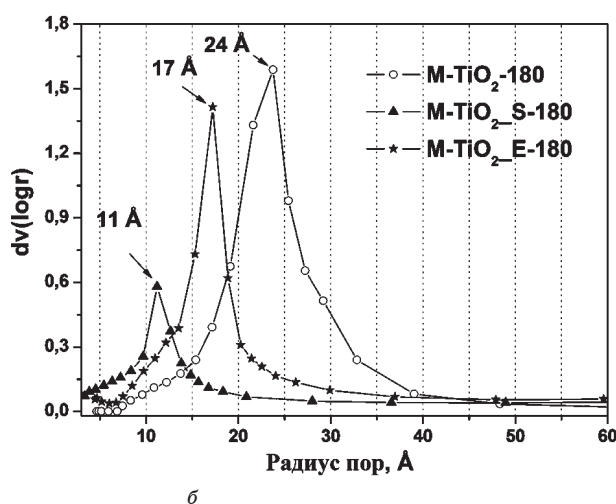
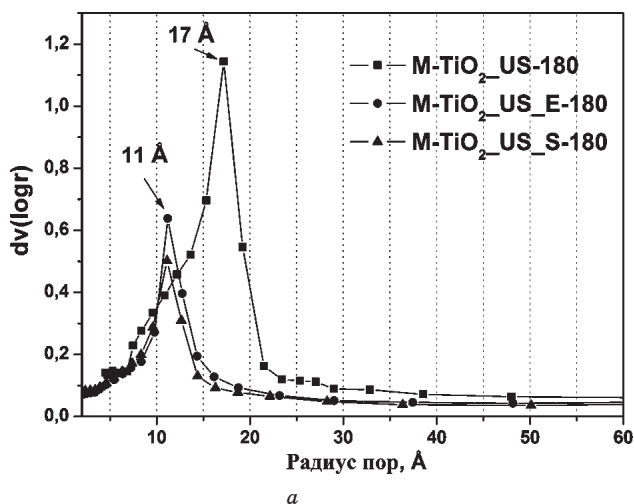


Рис. 4. Распределение пор по размерам для образцов $M-TiO_2_US-180$, $M-TiO_2_US_E-180$ и $M-TiO_2_US_S-180$, полученных с использованием ультразвука (а), и образцов $M-TiO_2-180$, $M-TiO_2_E-180$ и $M-TiO_2_S-180$, синтезированных без применения ультразвуковой обработки (б)

Fig. 4. Pore distribution according to size for the samples $M-TiO_2_US-180$, $M-TiO_2_US-E-180$, and $M-TiO_2_US-S-180$, obtained using ultrasound (a) and the same samples, synthesized without ultrasonic treatment (b)

удельной площадью поверхности. Вероятно, при экстракции темплата в кипящем этаноле происходит частичное разрушение мезопористой структуры оксида титана.

По данным рентгенофазового анализа, фазовый состав образцов, полученных после экстракции этанолом и отжига, незначительно отличается от состава образцов после термической обработки без экстракции. Образцы состоят из смеси фаз анатаза и брукита, размер областей когерентного рассеяния для кристаллических фаз составляет 50–60 Å. Данные о пористой структуре образцов и фазовом составе приведены в таблице 1.

Таким образом, экстракция темплата растворителем позволяет не только удалять поверхностно-активное вещество, но и изменять размер пор, не меняя при этом структуру их стенок. Это дает возможность контроля размера пор матрицы при неизменном фазовом составе и структуре стенок пор.

По данным фотокалалитических измерений, образцы мезопористого оксида титана обладают достаточно высокой активностью. Образцы, полученные после экстракции темплата растворителем и последующего отжига, имеют несколько меньшую фотокалалитическую активность, чем образцы, синтезированные без экстракции (рис. 5), что связано с уменьшением площади поверхности и релаксацией пористой структуры при экстракции темплата растворителем. Таким образом, удельная площадь поверхности оказывает влияние на фотокалалитическую активность при сходном фазовом составе и близкой морфологии образцов.

Следует также отметить, что скорость окисления метилового оранжевого фотокалалитато-

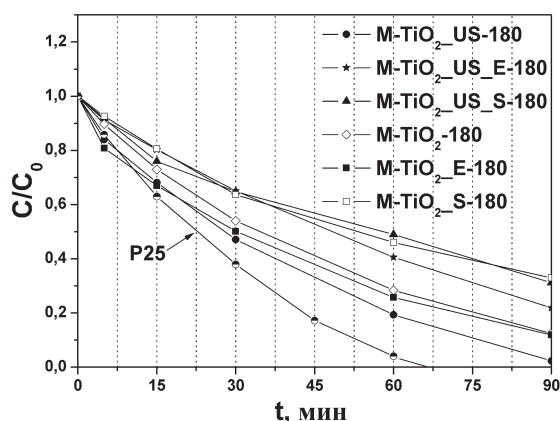


Рис. 5. Зависимость концентрации метилового оранжевого от времени в реакции фотокалалитического окисления на образцах мезопористого TiO_2

Fig. 5. Concentration of methyl orange versus time in the reaction of photocatalytic oxidation for the samples of mesoporous TiO_2

рами, полученными в ходе данной работы, несколько меньше, чем у промышленно получаемого крупнокристаллического оксида титана марки P25 (Degussa). Это может быть связано с достаточно медленной диффузией молекул метилового оранжевого в водном растворителе в пористой структуре. Однако полученные образцы мезопористого TiO_2 могут иметь преимущество по сравнению с P25 в газофазных реакциях за счет более высокой площади удельной поверхности ($S_{уд}[P25] = 50 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$).

Выводы

Таким образом, в данной работе путем темплатного метода синтеза с использованием неионного поверхностно-активного вещества был

получен мезопористый оксид титана. Было установлено, что ультразвуковая обработка позволяет синтезировать мезопористые материалы с более высокой удельной площадью поверхности за счет наличия в структуре микропор. Показано, что экстракция темплата растворителем позволяет варьировать размер пор, не меняя при этом структуру стенок пор. Совместное использование методов экстракции темплата растворителем и отжига является перспективным способом удаления темплата, позволяющим модифицировать мезопористую структуру оксида титана. Кроме того, было показано, что удельная площадь поверхности оказывает влияние на фотокаталитическую активность мезопористого TiO_2 ; при сравнении образцов со сходной микроструктурой и фазовым составом наибольшей активностью обладают образцы с максимальной удельной площадью поверхности.

Список литературы

1. Rao C. N. R., Deepak F. L., Gundiah G., Govindaraj A. Inorganic nanowires // *Prog. Solid State Chem.* 2003. Vol. 31, No. 1–2. P. 5–147.
2. Yang P., Zhao D., Margolese D. I., Chmelka B. F., Stucky G. D. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large

ordering lengths and semicrystalline framework // *Chem. Mater.* 1999. Vol. 11, No. 10. P. 2813–2826.

3. Carreon M. A., Gulians V. V., Ordered meso- and microporous binary and mixed oxides. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. P. 27–43.

4. Zhao L., Yu Y., Song L.. Preparation of mesoporous titania film using nonionic triblock copolymer as surfactant template // *Appl. Catal. A: General.* 2004. Vol. 263. P. 171–177.

5. Kim J. M., Han Y. J., Chmelka B. F., Stucky G. D. One-step synthesis of ordered mesocomposites with non-ionic amphiphilic block copolymers: implications of isoelectric point, hydrolysis rate and fluoride // *Chemical Communications.* 2000. Vol. 24. P. 2437–2438.

6. Вест А. Химия твердого тела: теория и приложения. М.: Мир, 1988.

7. Zhang H. Z., Banfield J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO_2 // *Journal of Physical Chemistry B.* 2000. Vol. 104, No. 15. P. 3481–3487.

8. Zhang H. Z., Banfield J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania // *Journal of Materials Chemistry.* 1998. Vol. 8, No. 9. P. 2073–2076.



ПРЕМИЯ ИМЕНИ ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА РАН Н. Н. ОЛЕЙНИКОВА

В 2006 г. Факультетом наук о материалах МГУ совместно с лабораторией неорганического материаловедения химического факультета МГУ и компанией Сервис-лаб организован фонд имени профессора Московского государственного университета Николая Николаевича Олейникова, который позволяет ежегодно присуждать премии в размере ~30000 руб. студентам, наиболее отличившимся в научной работе в области химии твердого тела и наноматериалов. Уникальность Премии заключается в том, что она рассчитана в основном на студентов младших (1–3) курсов. Положение о Премии, работы-победители прошлого года и все остальные подробности даны на



Олейников Николай Николаевич — крупный специалист в области химии и технологии керамических материалов со специальными свойствами (ферритов, ВТСП, материалов для высокотемпературных кислородпроводящих мембран),

автор 250 научных работ, 7 монографий и учебных пособий, 15 авторских свидетельств на изобретения. Окончил Химический факультет МГУ (1963 г.). Доктор химических наук (1988 г.), профессор кафедры неорганической химии химического факультета (с 1992 г.). Действительный член Всемирной академии керамики (1997 г.). Член-корреспондент по Отделению физикохимии и технологии неорганических материалов, специализация — физикохимия и технология керамических и силикатных материалов (с 24 мая 2000 г.). Неоднократно избирался сороковским профессором.

Н. Н. Олейников внес важнейший вклад в создание высокоэффективных процессов получения магнитной и сверхпроводящей керамики, а также в изучение эффекта топохимической памяти; разработал фундаментальные основы спекания и термической обработки магнитной и сверхпроводящей керамики; при исследовании кинетики и механизма топохимических превращений новые формально-кинетические представления о реализации процессов в переходной области. Н. Н. Олейников был одинаково активен во всех звеньях триады: научные исследования — технологические разработки — воспитание молодых ученых. Его помнят и любят все его ученики и коллеги.

сайте Факультета наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова (www.fnm.msu.ru).

В 2007 г. жюри определило победителя и призеров конкурса (при этом учитывались возраст, средние баллы за работу и наличие публикаций). Победителем признан Павел Евдокимов (3 курс ФНМ МГУ, рук.: А. Г. Вересов) с работой «Синтез и исследование сульфатзамещенного гидроксилпатита». Кроме того, жюри решило присудить 5 поощрительных призов следующим студентам: А. Р. Акбашев «Поиск и исследование тонкопленочных материалов со свойствами мультиферроиков» (рук.: д. х. н. О. Ю. Горбенко), С. В. Балахонов «Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит на примере MnO_2 со структурой тодорокита и вискероов на основе V_2O_5 » (рук.: проф. Б. Р. Чурагулов), И. Н. Вербицкий «Заполнение одностенных углеродных нанотрубок халькогенами (S, Se, Te) и сульфидами Cd и Pb» (рук.: к. х. н. Е. А. Киселева), Б. В. Егорова «Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой» (рук.: проф. В. А. Долгих), Н. В. Ярошинская «Синтез нанокристаллического диоксида церия с контролируемым размером частиц и шириной запрещенной зоны» (рук.: к. х. н. В. К. Иванов). В 2007 г. редакция журнала «Альтернативная энергетика и экология» предложила публиковать лучшие работы конкурса. В данном разделе помещены работы-победители конкурса 2007 г., которые рассматривают с точки зрения молодых исследователей ряд актуальных вопросов современной науки о материалах.



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИЛАПАТИТА

П. В. Евдокимов, А. Г. Вересов

Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские Горы, Москва, 119991, Россия

Today the problem of reparation of damaged or lost human bone tissue is one of the most acute. It is known, that the materials based on hydroxylapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) are widely implemented for medical purposes, since their chemical composition is close to the non-organic constituent of human bone tissue. Unfortunately, some problems exist (low speed of resorption, weak resistance to propagation of cracks in case of ceramics), which limit implementation of the above materials in medicine. The present paper sets forth the method of chemical modification of hydroxylapatite by substitution of phosphate groups with sulphate ions, thus offering updated solubility of materials and sintering ability of powdered samples.

Введение

Миллионы людей подвержены поражениям костных тканей в результате аварий и патологических заболеваний. Современная хирургия позволяет спасти жизнь многим пациентам, но часто такое вмешательство приводит к значительным послеоперационным дефектам [1]. Основной проблемой является выбор материала для изготовления имплантата. В идеальном случае материал должен быть биологически совместимым с тканью: не должен быть токсичным, не должен вызывать отрицательных иммунных и других реакций со стороны организма, не должен отторгаться организмом. Имплантат также должен быть биологически активным, то есть вступать в непосредственное взаимодействие с биологической системой организма, со временем замещаясь костной тканью. В идеале имплантат должен иметь близкие к костным или зубным тканям механические характеристики (прочность и трещиностойкость) и близкую микроструктуру.

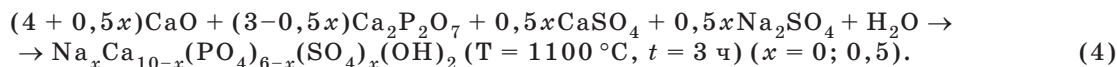
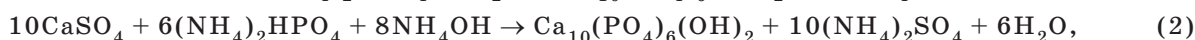
В настоящее время большинство работ направлено на улучшение биоактивных свойств гидроксилapatитных материалов путем получения двухфазных керамических материалов на

основе гидроксилapatита и более растворимого трикальциевого фосфата. Другой подход подразумевает химическую модификацию апатита. В силу специфики использования материала в медицине выбор возможных допантов крайне ограничен. Сульфатные анионы могут быть предложены в качестве возможного модификатора синтетического гидроксилapatита, так как они являются естественными компонентами человеческого организма (межтканевой жидкости). Большинство работ, связанных с изучением сульфатсодержащего апатита, относятся к минералогическим работам. Возможность синтеза сульфатзамещенного апатита изучена крайне мало.

Основными задачами данной работы являлись: синтез сульфатзамещенных гидроксилapatитов при различных условиях, получение керамических материалов и их комплексное исследование, включая оценку биоактивных свойств полученных образцов керамики.

Экспериментальная часть

Для синтеза сульфатзамещенного и незамененного ГАП использовали стандартный метод осаждения из растворов, согласно реакциям (1)–(4):



Для реакций (1)–(3) реактивы растворяли в дистиллированной воде при 80 °С, после окончательного растворения растворы смешивали и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 7 дней, при этом поддерживали постоянный pH раствора (pH = 9÷11). Осадок отфильтровывали после 3 и 7 дней синтеза. Осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный порошок отжигали при температуре 1100 °С в течение 3 ч. Для твердофазной реакции (4) предварительная механо-активация исходных реагентов была проведена с помощью планетарной мельницы (Fritsch) в течение 30 мин в ацетоне. Полученные порошки измельчали в фарфоровой ступке, а затем перетирали через сито так, что конечный размер частиц был меньше 100 мкм. Из полученного порошка были спрессованы таблетки при одноосном одностороннем прессовании. Получали образцы размером 5×10 мм при давлении 100–150 МПа. Далее полученные бруски отжигали в печи при температуре 1200 °С в течение 2 ч.

Биоактивность образцов, полученных по реакциям (1)–(3), была исследована в ходе термостатирования компактных образцов в растворе, моделирующем состав межтканевой жидкости организма (в англ. литературе “SBF” — Simulated Body Fluid), пересыщенном относительно ГАП при pH = 7,4. Таблетки фосфатов кальция массой 0,1 г помещали в 20 мл раствора SBF на срок от 3 до 7 суток при 37 °С. Раствор обновляли один раз в сутки.

Основные результаты

По данным рентгенофазового анализа можно судить, что по реакциям (1)–(3) был получен однофазный продукт — гидроксилapatит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Причем различия между трехдневной пробой и семидневной в степени кристалличности порошков практически нет (рис. 1, 2).

Результаты ИК-спектроскопии (рис. 3, 4) показали, что при гетеровалентное замещение PO_4 -групп на SO_4 стабилизируется группой CO_3^{2-} (адсорбция CO_2 из воздуха в щелочной реакционной среде): $\text{Ca}_{10-0,5x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SO}_4)_x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$. Возможна реализация вакансионного механизма замещения, катион аммония (синтез с использованием аммонийной соли) не встраивается в структуру апатита в позиции кальция из-за слишком большой разницы ионных радиусов. При использовании натриевой соли при синтезе

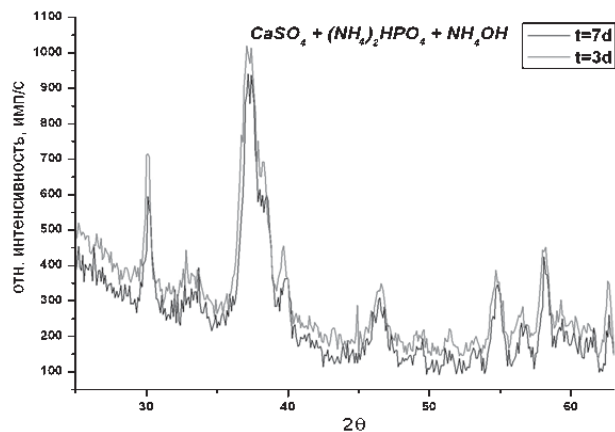


Рис. 1. РФА образца, полученного по реакции (2)
Fig. 1. RFA of the sample, yielding from reaction (2)

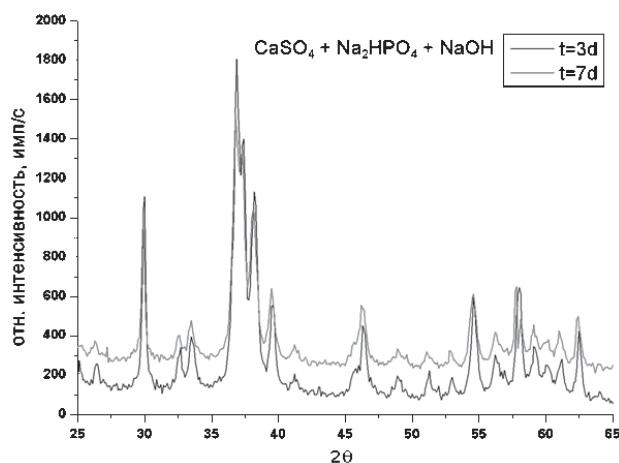
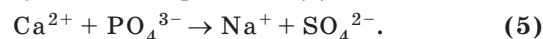


Рис. 2. РФА образца, полученного по реакции (3)
Fig. 2. RFA of the sample, yielding from reaction (3)

предполагается другой механизм замещения — без образования вакансий в кальциевой подрешетке $\text{Na}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SO}_4)_x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$.

Карбонатсодержащий гидроксилapatит ($\text{Ca}/\text{P} > 1,67$) термически нестабилен (при $T > 900^\circ\text{C}$ происходит распад соединения с образованием CaO и стехиометрического апатита) [3]. Образец, полученный по реакции (3), после термической обработки при 1100 °С в течение 3 ч остается однофазным.

Полученные данные о термической стабильности порошков хорошо согласуются с предложенным механизмом компенсации заряда посредством вхождения Na^+ в структуру ГАП в образце, полученном по реакции (3).



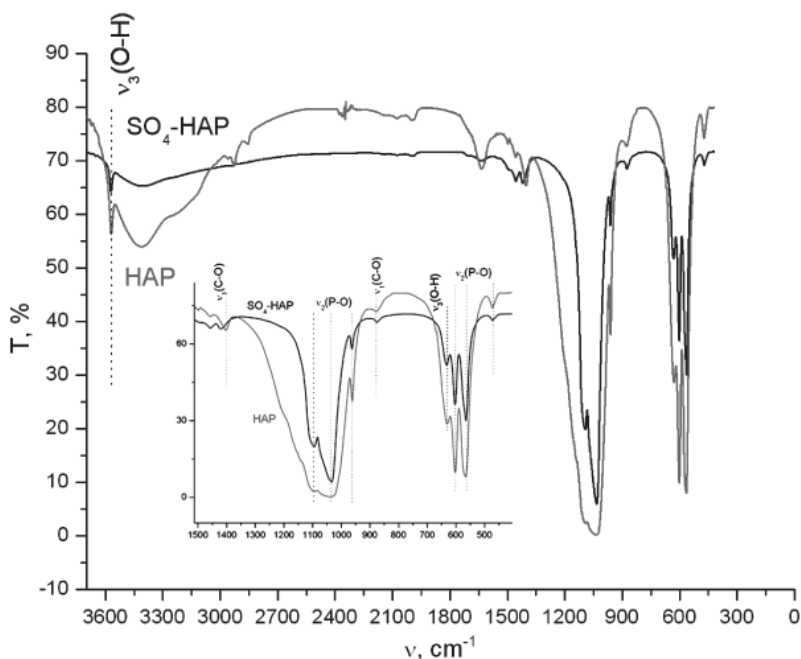


Рис. 3. ИК-спектры образцов, полученных по реакции (1) и (2), на вставке — сравнение со спектром образца, полученного по реакции (3)
 Fig. 3. IR-spectra of the samples, yielding from reactions (1) and (2). The insert is to compare the last with the sample, yielding from reaction (3)

Известно, что кальцийдефицитные апатиты (например, нестехиометрический ГАП $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$) термически нестабильны, при отжиге выше 700°C распадаются с образованием $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и стехиометрического ГАП. Стехиометрический ГАП устойчив вплоть до 1400°C . В нашем случае кальцийдефицитный сульфатзамещенный ГАП распадается с образованием большого (~40 % вес.) количества $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, термически стабильн порошок ГАП только в случае двойного замещения (5) (рис. 4). Частичный распад немодифицированного порошка ГАП (1) связан с высокой летучестью оксидов фосфора в условиях отжига.

Для уточнения состава полученных образцов сульфатзамещенных апатитов был использован метод РСМА. Метод является полуколичественным для анализа легких элементов. Поэтому были приготовлены керамические стандарты ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaSO_4) с разным атомным соотношением Ca/P и Ca/S. По результатам РСМА был построен градуировочный график. Отношения Ca/P были рассчитаны из отношения площадей пиков Ka для Ca, P и S.

Используя полученное уравнение:

$$(\text{Ca/P})_{\text{реальн.}} = 0,127 + 0,918 \cdot (\text{Ca/P})_{\text{получ.}} \quad (6)$$

и реальное отношение $\text{Ca/S} = 0,8$ (для CaSO_4), были рассчитаны составы сульфатзамещенного гидроксилapatита: $\text{Na}_{0,6}\text{Ca}_{9,4}(\text{PO}_4)_{5,7}(\text{SO}_4)_{0,3}(\text{OH})_{1,7}$, $\text{Ca}_{9,33}(\text{PO}_4)_{4,95}(\text{SO}_4)_{0,9}(\text{OH})_2$.

РФА образцов (рис. 5), полученных твердофазным методом (4), свидетельствует о формировании оксида кальция и трикальциевого фосфата в качестве примеси к гидроксилapatиту. Исходные реагенты брались в стехиометрии $\text{Ca/P} = 1,67$, неоднородность образцов связана с плохой гомогенизацией реагентов, что характерно для данного метода синтеза. В системе не наблюдали сульфатсодержащих компонентов после отжига, что связано с разложением сульфата кальция еще на стадии синтеза. Присутствие CaO как примеси в керамике нежелательно, образование CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при деградации керамики приводит к изменению мольного объема включений и растрескиванию материала. Более того, присутствие CaO даже на уровне 5 % негативно сказывается на жизнедеятельности клеток.

Термогравиметрический анализ двух смесей для реакции (4) ($x = 0; 0,5$) и порошка, полученного по реакции (3), свидетельствует о наличии двух типов воды в исходной смеси: адсорбционной и химически связанной ($T_{\text{разл. Ca}(\text{OH})_2} \approx 580^\circ\text{C}$) (рис. 6, 7).

Во всех трех случаях температуры разложения близки. Следует отметить, что после 700°C Δm постоянно: т. е. если в ходе нагрева смеси получился сульфатзамещенный ГАП, то он стабилен вплоть до 1000°C .

Порошки, полученные по реакции (3), использовали для получения керамики при температуре спекания 1100°C . Полученные керамические материалы имели геометрическую плотность поряд-

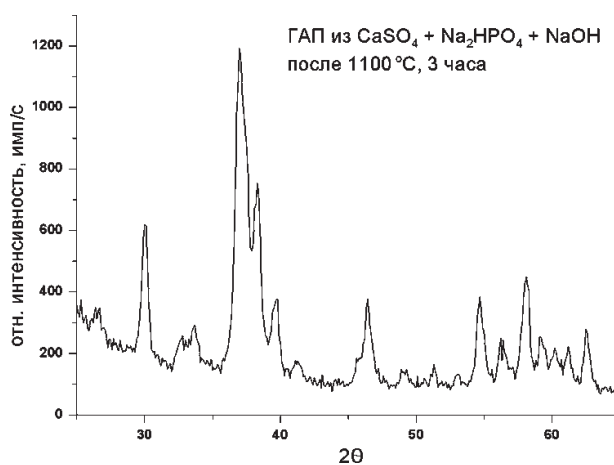


Рис. 4. РФА образца, полученного по реакции (3)
 Fig. 4. RFA of the sample, yielding from reaction (3)

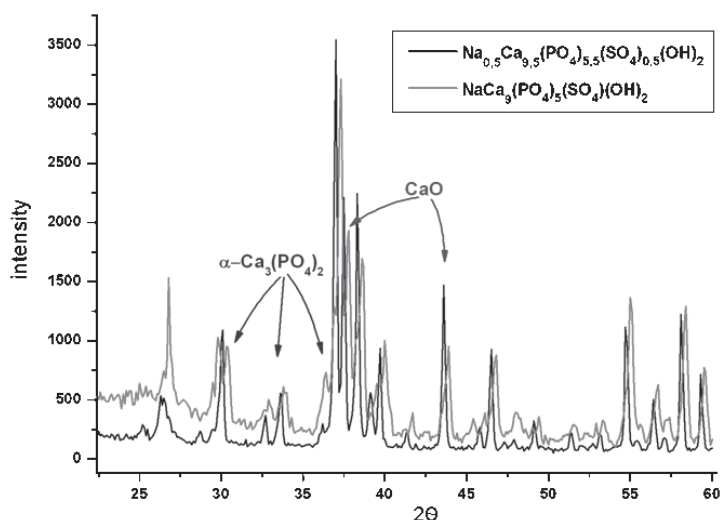


Рис. 5. РФА образцов, полученных по реакции (4), после термической обработки $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3\text{ ч}$

Fig. 5. RFA of the samples, yielding from reaction (4), after thermal treatment at $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ during three hours

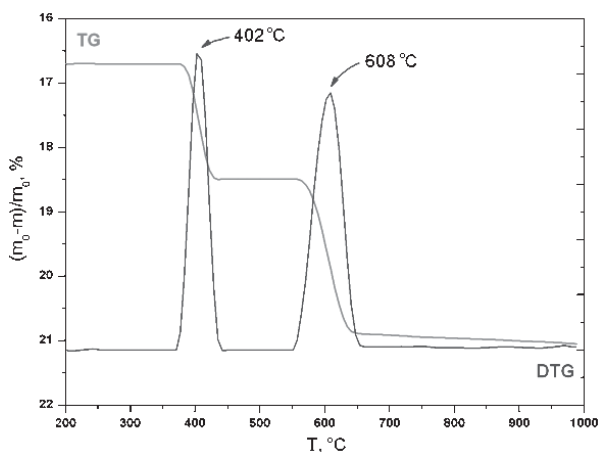


Рис. 6. Данные ТГ для образца, полученного по реакции (4) ($x = 0$)

Fig. 6. TG data for the sample, yielding from reaction (4) ($x = 0$)

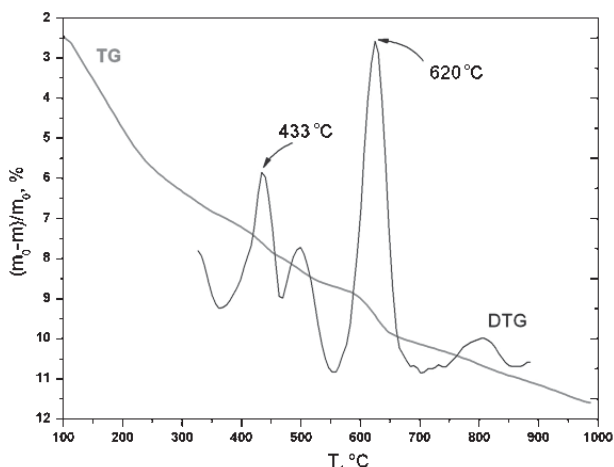


Рис. 7. Данные ТГ для образца, полученного по реакции (3), $\text{Na}_{0.6}\text{Ca}_{9.4}(\text{PO}_4)_{5.6}(\text{SO}_4)_{0.3}(\text{OH})_2$

Fig. 7. TG data for the sample, yielding from reaction (3), $\text{Na}_{0.6}\text{Ca}_{9.4}(\text{PO}_4)_{5.6}(\text{SO}_4)_{0.3}(\text{OH})_2$

ка 90 % от теоретической. Микроструктура керамики приведена на рис. 8. Средний размер зерен керамики не превышает 1 мкм.

Биоактивность полученных образцов по реакциям (1)–(3) была исследована в ходе термостатирования компактных образцов в растворе, моделирующем состав межтканевой жидкости организма (в англ. литературе “SBF” – Simulated Body Fluid), пересыщенном относительно ГАП при $\text{pH} = 7,4$.

Микроструктуры ГАП покрытий после 7 дней в SBF у всех рассмотренных материалов идентичны: наблюдали ажурное покрытие, состоящее из пластинчатых кристаллов карбонатгидроксилапатита, размером до 3 мкм в плоскости кристалла (рис. 9). Образование такого слоя качественно свидетельствует о биоактивности материала, замещенный гидроксилапатит растворяется лучше, чем исходный.

Разные конечные значения pH раствора при проведении прямого взаимодействия с жидкой водной средой (рис. 10) свидетельствуют о том, что произошла не только адсорбция (или сегрегация) сульфатных ионов на поверхности, но и замещение по объему кристаллов. Более высокая растворимость замещенного гидроксилапатита связана, по-видимому, с микродеформациями, вносимыми ионом – заместителем в структуру ГАП, возникающими из-за разницы в ионных радиусах SO_4^{2-} и PO_4^{3-} .

Таким образом, в работе методом осаждения в водных растворах получены порошки сульфатзамещенного гидроксилапатита состава $\text{Na}_{0.6}\text{Ca}_{9.4}(\text{PO}_4)_{5.7}(\text{SO}_4)_{0.3}(\text{OH})_{1.7}$ и $\text{Ca}_{9.33}(\text{PO}_4)_{4.95}(\text{SO}_4)_{0.9}(\text{OH})_2$. В случае двойного замещения по механизму $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ полученные образцы стабильны вплоть до $1200\text{ }^\circ\text{C}$, каль-

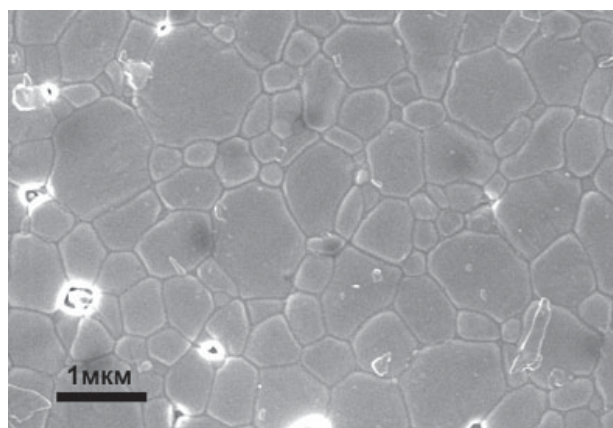
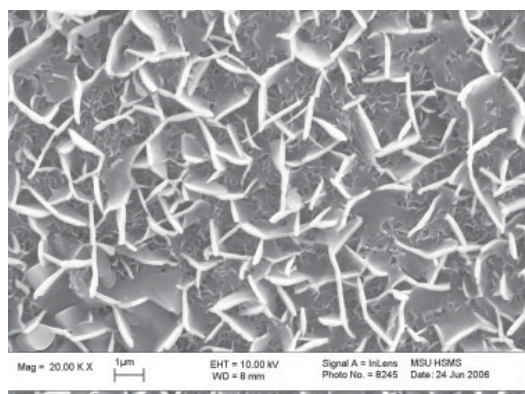
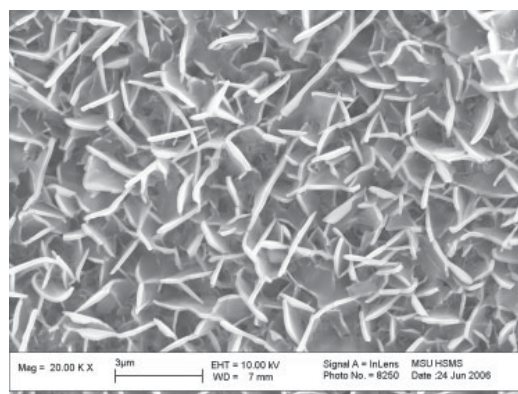


Рис. 8. Микрофотография керамического материала на основе образца, полученного по реакции (3)

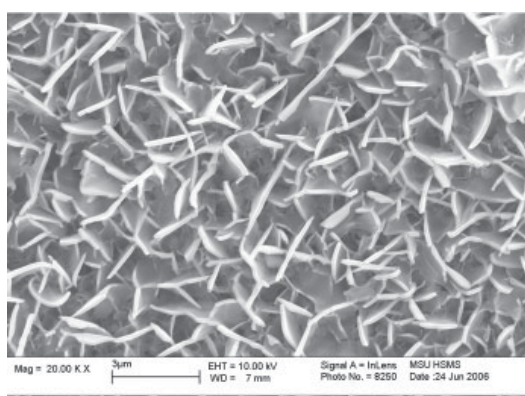
Fig. 8. Micrograph of the ceramic material based on the sample yielding from reaction (3)



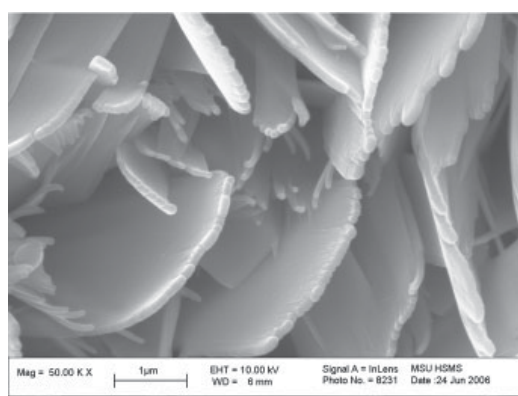
а



б



в



г

Рис. 9. Микрофотография образцов, полученных по реакциям (1–3) после 7 дней выдерживания в SBF: а — реакция (1), б — реакция (2), в — реакция (3), г — та же микроструктура при увеличении

Fig. 9. Micrograph of the samples, yielding from reactions (1–3) after 7 days of treatment in SBF: a — reaction (1); b — reaction (3); c — the same microstructure with magnification

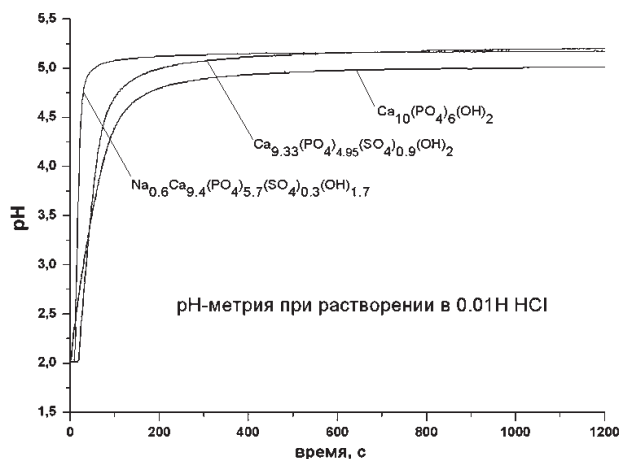


Рис. 10. Данные по растворению образцов, полученных по реакции (1)–(3)

Fig. 10. Data on solubility of samples, yielding from reactions (1)–(3)

цийдефицитный апатит распадается с образованием α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Синтезированные на первом этапе порошки после спекания при 1200°C в

течение 2 ч дают керамику с геометрической плотностью не менее 90 %. Согласно тестам, в растворе искусственной межтканевой жидкости все полученные керамические материалы являются биоактивными: в ходе минерализации на поверхности образуется слой карбонатсодержащего апатита. Растворимость образцов меняется в ряду $\text{Na}_{0,6}\text{Ca}_{9,4}(\text{PO}_4)_{5,7}(\text{SO}_4)_{0,3}(\text{OH})_{1,7} > \text{Ca}_{9,33}(\text{PO}_4)_{4,95}(\text{SO}_4)_{0,9}(\text{OH})_2 > \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, что объясняется микродеформациями структуры при замещении ионов в ГАП.

Список литературы

1. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе гидроксилатапатита. М: Наука, 2005.
2. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с японского. Киев: Наукова думка, 1998.
3. Barralet J., Best S., Bonfield W. Carbonate substitution in precipitated hydroxyapatite: An investigation into the effects of reaction temperature and bicarbonate ion concentration // J. Biomed. Mater. Res. 1998. Vol. 41. P. 79–86.



THIN-FILM MULTIFERROIC NANOCOMPOSITES IN THE SYSTEM $\text{LuMnO}_3 - \text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ OBTAINED BY MOCVD

A. R. Akbashev, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul

Chemistry Department, Moscow State University
Moscow, 119991, Russia
Tel.: +007-(495)-939-14-92; e-mail: kaul@inorg.chem.msu.ru

The composite multiferroic $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-LuMnO}_3$ thin films were grown by metallorganic chemical vapor deposition (MOCVD) on (111) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ substrate. $\text{Pr}(\text{thd})_3$, $\text{Lu}(\text{thd})_3$, $\text{Mn}(\text{thd})_3$ and $\text{Sr}(\text{thd})_2$ were used as volatile precursors. A combination of the ferromagnetic $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with high magnetostriction and the ferroelectric LuMnO_3 in thin-film composite can lead to rather high magnetoelectric effect. Radiographic and electron microscopic investigations showed the presence of epitaxial hexagonal matrix LuMnO_3 and nanosize perovskite inclusions. The values of the lattice parameters suggest that no noticeable solubility between two components of the thin-film nanocomposite is present.

Introduction

Nowadays multiferroic materials gain increasingly more popularity due to their ability to change magnetization in applied electric field or to change electrical polarization by the applied magnetic field (so-called magnetoelectric effect) [1–3]. Multiferroics are crystalline solids where some ordering parameters, magnetic, electric and mechanical, can co-exist [4]. Such materials can find wide applications not only in microelectronics and various sensors, but also in the new field — spin electronics (spintronics). The main problem of spintronics is

an effective conversion of magnetization into electric voltage. Magnetoelectrics, the subclass of multiferroics, are predicted to become alternative giant magnetoresistance devices in the near future [5–6]. The demands for inventing and using such materials in nanotechnology are determined by towering tendency to miniaturization of electronic devices. Composite multiferroics made of the ferroelectric and ferromagnetic materials coupled by magneto or electrostriction propose an essential material flexibility and high magnetoelectric effect [7–8].



Experiment

Thin film samples in the system $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-LuMnO}_3$ were prepared using metalloorganic chemical vapor deposition (MOCVD) in the original experimental setup (fig. 1). A pellet made of powder mixture of precursors was fed with the constant rate into an evaporator, where the temperature was chosen as high as 250 °C to guarantee the flash evaporation of each precursor microportion [9]. Argon and oxygen were used as a carrier gas and oxidizing agent, respectively. Gas flows were selected equal to 17 l/h of Ar and 3.5 l/h of O_2 based on the result of the previous experience; therefore, the partial pressure of oxygen 2 mbar and the total pressure 8 mbar. The temperature of deposition was 700–800 °C while typical deposition rate was 0.5 mm/h. $\text{Pr}(\text{thd})_3$, $\text{Lu}(\text{thd})_3$, $\text{Mn}(\text{thd})_3$, $\text{Sr}(\text{thd})_2$ used as volatile precursors (thd = 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionate) were sublimed in vacuum before using them for

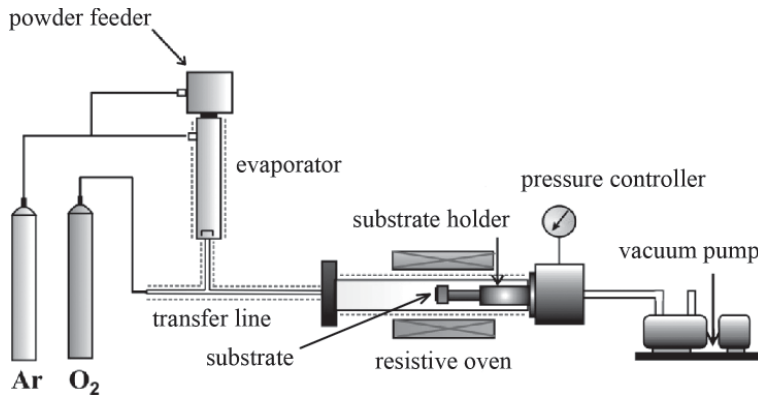


Fig. 1. Scheme of experimental MOCVD setup

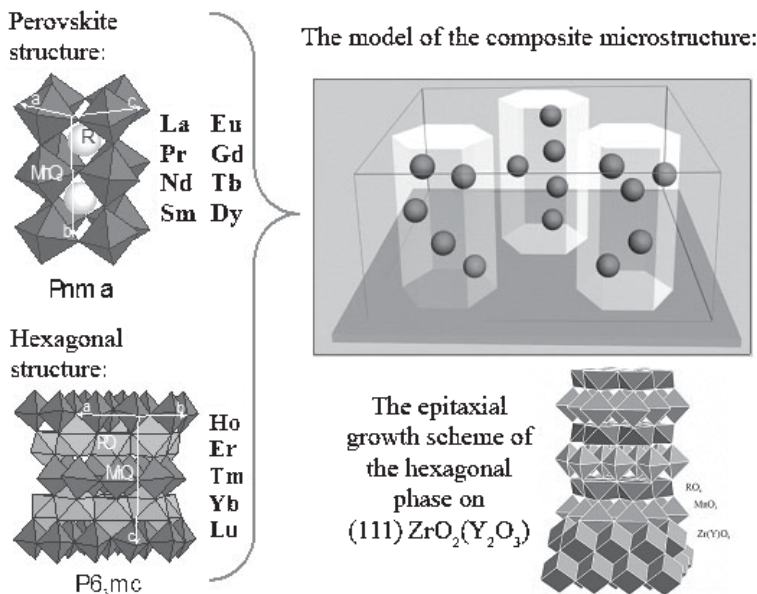


Fig. 2. The model of the two-phase $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-LuMnO}_3$ composite microstructure formation

MOCVD. The surface morphology and the ratio in the films were determined using scanning electron microscope Jeol JSM-840A. The phase structure was characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 four-circle diffractometer. The cation composition was controlled by energy dispersion X-ray (EDX) analysis.

Results and discussion

According to literature data, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ is orthorhombically distorted perovskite with ferromagnetic ordering near the room temperature for $x = 0.3$ [10–14]. LuMnO_3 is a layered hexagonal phase which possesses ferroelectric ordering with Curie temperature $T_C \sim 900$ K owing to non-centrosymmetrical space group (P63cm) [15]. As it was shown in [16], there is a miscibility gap between perovskite and layered hexagonal phases of RMnO_3 (where R is a rare earth cation), when compounds of rare earth ions with the large difference in the ionic radii are alloyed together (like that of La and Lu, for instance). Doping cations with larger ionic radius than that of rare earth cations, like in the case of Sr^{2+} , in such a system are concentrated completely in the perovskite phase. Due to strong differences in ionic radii of lutetium and praseodymium (strontium), no visible doping LuMnO_3 by praseodymium and strontium can be expected.

The separation of the Pr-Sr-Lu-Mn-O films into hexagonal and perovskite phase was observed by XRD. But we have found for the first time that films in the system $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-LuMnO}_3$ adopt an unusual composite microstructure on $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ single-crystalline substrate what is rather different compared to bulk ceramic composites described in the literature [17]. The model structure of such unusual composite is shown in fig. 2. The hexagons correspond to the epitaxial matrix of LuMnO_3 , the inclusions contain the perovskite phase. Noteworthy, a combination of ferromagnetic nanodomains with high magnetostriction and ferroelectric matrix in composite thin films can lead to rather high value of magnetoelectric effect. The $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ substrate plays an important role in the formation of such microstructure due to the preference for epitaxial growth of layered hexagonal structure [18]. Perovskite manganite phases do not possess so strong preference and reveals a mixture of orientations on $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ substrate.

After few preliminary experiments the composition of the precursor mixture was adjusted to produce films corresponding to films with the component ratio corresponding to $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 + \text{LuMnO}_3$ according to EDX, and containing no secondary phases (Mn_3O_4 and Lu_2O_3 were observed in the earlier off-stoichiometric samples) according to XRD.

Also, the XRD shows (fig. 3) that the hexagonal phase is easily identified by (004) and (008) reflections which mean pure c-orientation of the film. The calculated value of *c*-parameter coincided well with the *c*-parameter of hexagonal phase reported in literature [19], what is the evidence that no significant doping of this phase with praseodymium or strontium occurs in the films similar to the bulk composites [17]. The perovskite peaks were strongly broaden indicating a small size of the perovskite phase inclusions. Calculation using Debye-Sherrer formula produced size value of 5 nm, and maximum of the peak position corresponding to pseudocubic (110) reflection of $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$. The calculated pseudocubic parameter of perovskite — $a = 3.86 \text{ \AA}$ (mean value from the literature: $a = 3.86 \text{ \AA}$ [20]). The SEM image of the surface morphology of the film (fig. 4) reveals a completely even surface. No secondary phase inclusions were sticking out of the smooth surface of the composite films.

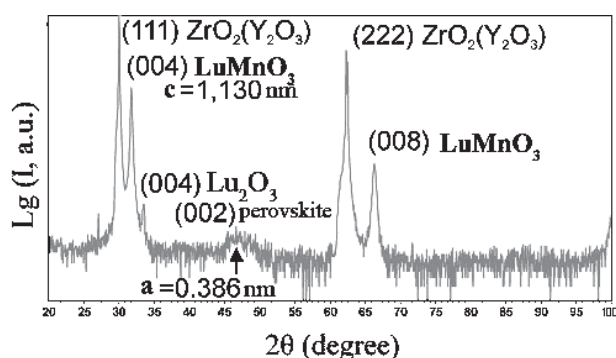


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-LuMnO}_3$ composite

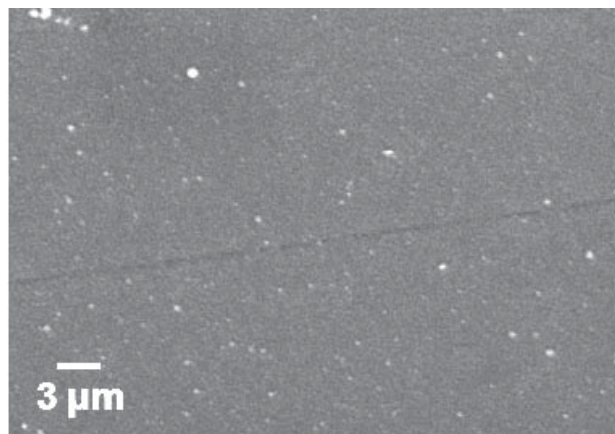


Fig. 4. SEM image of the $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-LuMnO}_3$ composite surface morphology

Conclusions

Thus, we have shown for the first time the epitaxial growth of nanocomposite multiferroic $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-LuMnO}_3$ on (111) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ substrate, successfully done by MOCVD. The perovskite phase grows as the small non-oriented nanoparticles inside epitaxial hexagonal matrix. The values of the lattice parameters suggest that no noticeable solubility between LuMnO_3 and $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ is present.

Acknowledgments

This work was supported by RFBR project (No. 06-03-33070).

References

1. Dzyaloshinskii I. E. // Soviet Phys. 1959, JETP 10 628.
2. Fiebig M., Lottermoser T., Fröhlich D., Goltsev A. V., Pisarev R. V. Observation of coupled magnetic and electric domains // Nature. 2002. Vol. 419, No. 6909. P. 818–820.
3. Kimura T., Kawamoto S., Yamada I., Arima T., Takura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // Nature. 2002. Vol. 426, No. 6962. P. 55–58.
4. Schmid H. Magnetolectric Interaction Phenomena in Crystals / Ed. Fiebig M. et al (Dordrecht: Kluwer). 2004. P. 1.
5. Prellier W., Singh M. P., Murugavel P. The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. Vol. 17, No. 30. R803.
6. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect // J. Phys. D. 2005. Vol. 38, No. 8. R123.
7. Srinivasan G., Rasmussen E. T., Gallegos J., Srinivasan R., Bokhan Yu. I., Laletin V. M. Magnetolectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. 214408.
8. Nan C-W. Magnetolectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 6082–6088.
9. Bosak A., Graboy I. E., Gorbenko O. Yu., Kaul A. R., Kartavtseva M. S., Svetchnikov V. L., Zandbergen H. W. XRD and HREM Studies of Epitaxially Stabilized Hexagonal Orthoferrites RFeO_3 ($R = \text{Eu-Lu}$) // Chem. Mat. 2004. Vol. 16, No. 9. P. 1751–1755.
10. Yakel H. L., Koehler W. C., Bertaut E. F., Forrat E. F. On the Crystal Structure of the Manganese (III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium // Acta Cryst. 1963. Vol. 16. P. 957–962.
11. Hwang H. Y., Cheong S.-W., Radaelli P. G., Marezio M., Batlogg B. Lattice effect on the magnetoresistance in doped LaMnO_3 // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75. P. 914.
12. Ramirez A. P. Colossal magnetoresistance // J. Phys.: Condens. Mater. 1997. Vol. 9. P. 8171.

13. Rao C. N. R., Cheetham A. K., Mahesh R. Giant magnetoresistance and related properties of rare-earth manganates and other oxide systems // Chem. Mater. 1996. Vol. 8. P. 2421.

14. Raveau B., Maignan A., Martin C., Hervieu M. Colossal magnetoresistance manganite perovskites: relations between chemistry and properties // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 2641.

15. Bertaut F., Forrat F., Fang P. Les manganites de terres rares et d'yttrium: une nouvelle classe de ferroélectriques // C. R. Acad. Sci. (Paris). 1963. Vol. 256. P. 1958.

16. Jino Lee, Jewook Park, Ahram Kim, K. Char. Phase separation in $\text{La}_{5/8}\text{Sr}_{3/8}\text{MnO}_3$ (30 %) + LuMnO_3 (70%). Bulk sample studied by scanning microwave microscopy // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86, No. 1. 012502.

17. Park S., Hur N., Guha S., Cheong S.-W. Percolative Conduction in the Half-Metallic-Ferromagnetic and Ferroelectric Mixture of (La, Lu, Sr) MnO_3 // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. 167206.

18. Gorbenko O. Yu., Samoylenkov S. V., Gruboy I.E., A.R. Kaul. Epitaxial Stabilization of Oxides in Thin Films // Chem. Mat. 2002. Vol. 14, No. 10. P. 4026–4043.

19. Bas B. van Aken, Auke Meetsma, Thomas T. M. Palstra. Hexagonal LuMnO_3 revisited // Acta Cryst. 2001. Vol. E57. P. 101–103.

20. Mira J., Fondado A., Hueso L. E., Rivas J., Rivadulla F., Lopez Quintela M. A. Cross-over from anisotropic to isotropic transport in $\text{R}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskites determined by crystal symmetry // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. 5857.



СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ РАЗМЕРОМ ЧАСТИЦ И ШИРИНОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Н. В. Ярошинская, О. С. Полежаева, В. К. Иванов**

Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, Москва, 119992

* Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991
Факс: 7-(495)-954-12-79

The mechanism and the dynamics of formation of nano-crystalline cerium dioxide from cerium nitrate (III) and hexamethilentetraamine (HMTA) were studied. The basic factors, effecting the growth rate of CeO_2 were revealed and the methods aimed at production of nano-particles with the size and the width of the restricted zone controllable were set forth.

Введение

Нанокристаллический диоксид церия является перспективным оксидным материалом, который находит широкое применение в различных областях промышленности вследствие своих уникальных физико-химических свойств, в том числе механической твердости, химической

инертности, жаростойкости, высокой кислородной проводимости и др. Такие свойства, как электрическая проводимость и кислородная диффузия, определяются наличием, концентрацией и мобильностью дефектов решетки. Диоксид церия относится к смешанным проводникам, то есть имеет как электронную, так и ионную проводимости, вклад которых в общую электричес-

Статья поступила в редакцию 09.01.2008 г. Ред. рег. № 204.

The article has entered in publishing office 09.01.2008. Ed. reg. No. 204.



кую проводимость сильно зависит от температуры, внешнего парциального давления кислорода и от присутствия допантов. Способность диоксида церия запасать во время окисления и выделять во время восстановления кислород обеспечивает его каталитическую активность. Было установлено, что CeO_2 является активным промотором катализаторов на основе меди, драгоценных металлов, оксидов РЗЭ.

Среди возможных перспективных применений диоксида церия наиболее интересным представляется использование его твердых растворов в качестве материала анода ($(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$, либо смесь состава 43 % CeO_2 , 42% $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$, 5 % Ni) или электролита (диоксид церия, допированный Sm_2O_3) в твердотельных топливных элементах. Следует также отметить, что в ряде работ отмечалась возможность использования нанокристаллического CeO_2 в биомедицинских приложениях. Целью данной работы являлось получение наночастиц CeO_2 с контролируемым размером частиц и шириной запрещенной зоны методом гомогенного гидролиза нитрата церия (III) в растворах гексаметилентетрамина.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись коллоидные растворы и порошки диоксида церия, полученные из растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ разных концентраций, с различным мольным соотношением реагентов и при разных температурах. Для получения наночастиц диоксида церия применяли метод синтеза, основанный на осаждении CeO_2 из водных растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и гексаметилентетрамина. Для приготовления исходных растворов использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и гексаметилентетрамин (х. ч.). Концентрации исходных растворов нитрата церия (III) составляли 0,03; 0,065; 0,08 и 0,1 М, концентрации растворов ГМТА — 0,0110, 0,220, 0,0750, 0,15 и 0,31 М. Полученные растворы смешивали в следующих мольных соотношениях: 1:1,5; 1:3; 1:6; 1:10; 1:20; 1:40. Анализ образцов проводили с использованием УФ-видимой спектроскопии, рентгенофазового анализа, рН-метрических измерений, просвечивающей электронной микроскопии.

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным с помощью УФ-видимой спектроскопии данным, по мере выдерживания растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ происходит постепенное смещение края полосы поглощения в область больших длин волн, свидетельствующее об уменьшении ширины запрещенной зоны и, следовательно, росте частиц диоксида церия.

В общем случае на зависимостях $E_g(t)$ можно выделить два участка, соответствующих двум

основным стадиям процесса. На первой стадии наблюдается медленное уменьшение ширины запрещенной зоны, соответствующее постепенному росту наночастиц CeO_2 ; на второй стадии происходит помутнение раствора, сопровождающееся резким уменьшением величины, после чего частицы быстро укрупняются, при этом скорость их седиментации значительно возрастает, и регистрация спектров поглощения суспензий CeO_2 становится невозможной (рис. 1).

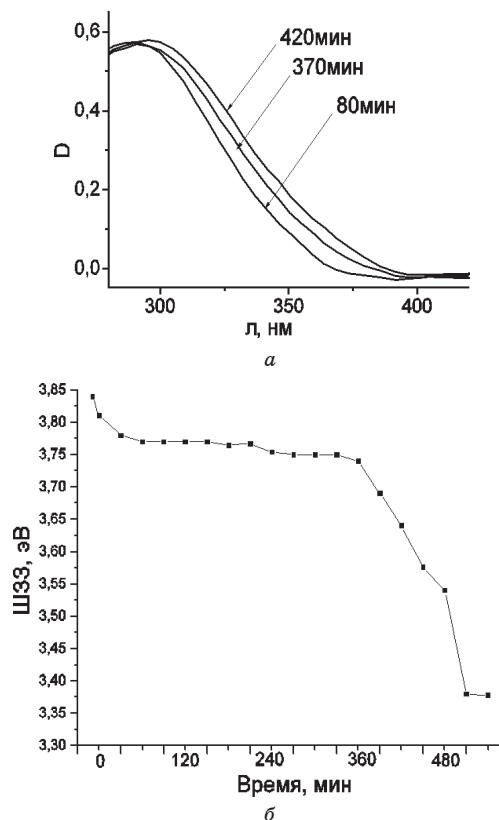


Рис. 1. Типичная зависимость смещения исходных спектров (а) и рассчитанной ширины запрещенной зоны (б) от времени формирования наночастиц диоксида кремния
Fig. 1. Typical shift of the original spectra (a) and the calculated width of the restricted zone (b) versus time of silicon dioxide particle formation

Согласно визуальным наблюдениям, образование гетерофазы происходит как при высоких (50–90 °С), так и при низких (20–40 °С) температурах. По данным УФ-видимой спектроскопии, образование диоксида церия, регистрируемое по появлению полосы поглощения в области 280–300 нм, наблюдается при изотермической выдержке смеси $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ только при относительно высоких температурах (от 50 до 90 °С). При этом по мере протекания процесса наблюдается одновременное уменьшение относительной интенсивности поглощения на длине волны 253 нм, соответствующей положению максимума поглощения ионов Ce^{3+} . При

снижении температуры синтеза до 40 °С процесс формирования диоксида церия существенно замедляется; наконец, при 20–30 °С полоса поглощения CeO_2 в УФ-видимых спектрах не регистрируется даже при длительной выдержке растворов. Исходя из данных УФ-видимой спектроскопии, можно предположить, что состав твердофазных продуктов, образующихся в результате гидролиза при различных температурах, будет различаться.

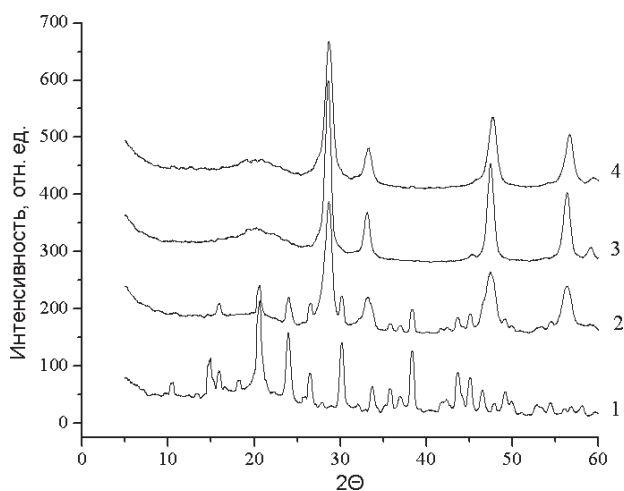


Рис. 2. Рентгенограммы образцов CeO_2 , полученных из водных растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ в условиях изотермической выдержки при различных температурах (1 — 30 °С, 2 — 40 °С, 3 — 50 °С, 4 — 90 °С)

Fig. 2. X-ray pictures of CeO_2 samples, obtained from aqueous solutions of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{HMTA}$ under isothermal treatment at different temperatures (1 — 30 °С; 2 — 40 °С; 3 — 50 °С; 4 — 90 °С)

Действительно, по данным РФА (рис.2), образцы, синтезированные при 50–90 °С, представляют собой практически однофазный диоксид церия со структурой флюорита, содержащий небольшую примесь аморфной фазы. При понижении температуры синтеза до 40 °С формируется смесь гидрокарбоната церия (III) ($\text{Ce}(\text{OH})(\text{CO}_3)$, PDF 41-13) и диоксида церия. Проведение синтеза при 20–30 °С приводит к образованию гидрокарбоната церия (III) с примесью кристаллической фазы, не описанной в картотеке JCPDS, с межплоскостными расстояниями (d) 8,46; 6,00; 5,8 и 4,89 Å. На основании приведенных результатов можно предположить, что формирование диоксида церия при гидролизе нитрата церия (III) в присутствии гексаметилентетрамина происходит через промежуточные стадии образования карбонатов и гидрокарбонатов $\text{Ce}(\text{III})$, которые при низких температурах являются устойчивыми, а при более высоких (50–90 °С) быстро окисляются с образованием CeO_2 .

Повышение температуры в целом способствует существенному сокращению общей про-

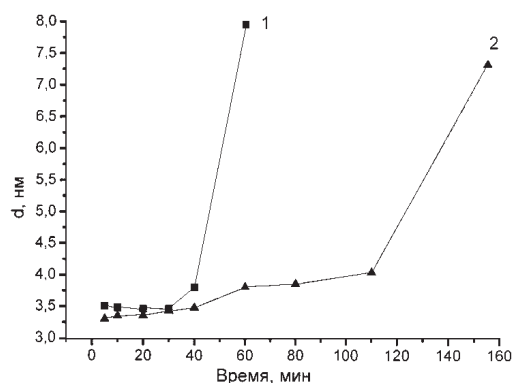


Рис. 3. Зависимость диаметра частиц от времени для растворов с 10 кратным избытком ГМТА (1 — $T = 80$ °С, 2 — $T = 60$ °С)

Fig. 3. Particle diameter versus time for the solutions with 10-fold excess of HMTA (1 — 80 °С; 2 — 60 °С)

должительности процесса формирования наночастиц CeO_2 . Так, например, при увеличении температуры от 60 до 80 °С в растворах с десятикратным избытком ГМТА (рис. 3) продолжительность синтеза уменьшается более чем в 2 раза (от 130 до 60 мин). Одновременно с этим, повышение температуры приводит к увеличению размеров частиц CeO_2 , что, очевидно, может быть связано с увеличением скорости гидролиза ГМТА. Указанная зависимость скорости роста частиц от температуры позволяет приостанавливать процесс синтеза CeO_2 за счет быстрого охлаждения реакционной смеси. В частности, при охлаждении до 20 °С раствора, содержащего наночастицы CeO_2 диаметром 3,8 нм, их размер остается неизменным в течение как минимум 2,5 ч.

Согласно данным ПЭМ, варьирование температуры в значительной степени сказывается на микроморфологии синтезируемых нанопорошков диоксида церия. На рис. 4 представлены микрофотографии образцов диоксида церия, полученных при температурах 50, 70 и 90 °С. Температура 60 °С оказалась наиболее приемлемой с точки зрения получаемого в результате продукта.

Кроме того, при высоких температурах общая продолжительность синтеза достаточно мала, поэтому для дальнейшего детального исследования динамики роста частиц диоксида церия при изменении концентрации и мольного соотношения исходных реагентов была выбрана температура 60 °С.

Начальный размер частиц CeO_2 не зависит от концентрации ГМТА и составляет около 3,5 нм. Напротив, дальнейший рост частиц в значительной степени определяется соотношением $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]/[\text{ГМТА}]$. При 1,5-кратном избытке ГМТА рост частиц CeO_2 происходит с очень малой скоростью, при этом выпадения осадка не наблюдается даже при 6-часовой выдержке суспензий; при увеличении соотношения реагентов до 1:3, 1:6 и 1:10 наблюдается закономерное

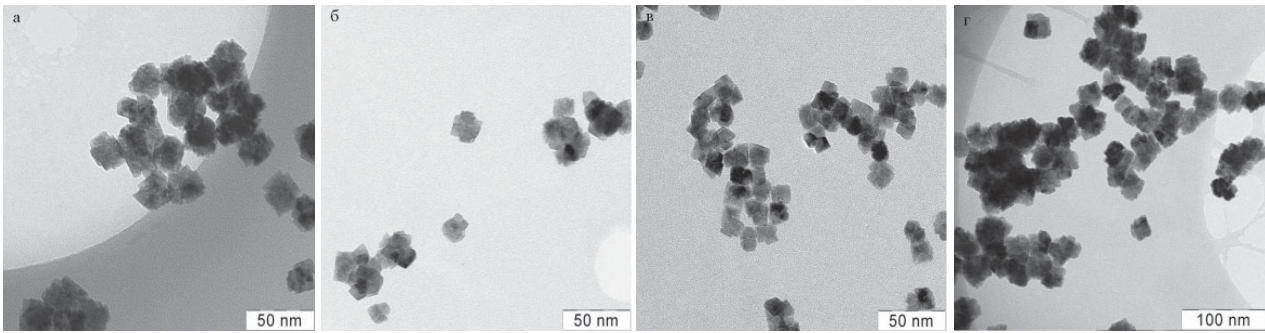


Рис. 4. Электронные микрофотографии образцов CeO_2 , полученных в изотермических условиях при 50 (а), 60 (б), 70 (в) и 90 °С (г)

Fig. 4. Electron micrographs of CeO_2 samples, obtained in isothermal conditions at 50 °C (a); 60 °C (b); 70 °C (c) and 90 °C (d)

сокращение продолжительности стадии медленного роста наночастиц до 250, 80 и 60 мин, соответственно, после чего происходит быстрое уменьшение ширины запрещенной зоны до ~3,35 эВ, соответствующее увеличению диаметра частиц до ~6 нм. Следует также отметить, что динамика роста наночастиц в свежеприготовленных растворах $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ГМТА и растворах, выдержанных при комнатной температуре в течение 15 ч, несколько различается; при этом зависимости $R(\tau)$ на стадии медленного роста полностью совпадают, тогда как дальнейший быстрый рост кристаллитов в свежеприготовленных растворах приводит к формированию существенно более крупных частиц, диаметр которых составляет до 10 нм.

Дополнительная информация о механизме образования CeO_2 из растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ была получена на основании данных рН-метрии (рис. 5). рН среды в течение некоторого времени (τ_0) плавно уменьшается, а затем увеличивается вплоть до значений, характерных для индивидуальных растворов ГМТА, выдержанных в аналогичных условиях. При этом значение τ_0

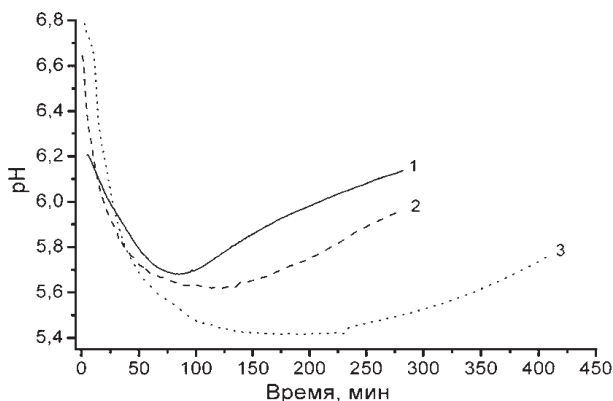


Рис. 5. Зависимость рН растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ с различным соотношением компонентов от продолжительности изотермической выдержки при 60 °С: 1 — 1:10; 2 — 1:6; 3 — 1:3

Fig. 5. pH solutions of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{HTMA}$ with different contents of the components versus duration of isothermal treatment at 60 °C (1 — 1:10; 2 — 1:6; 3 — 1:3)

соответствует также моменту быстрого выпадения осадка CeO_2 . Совокупность приведенных данных позволяет также утверждать, что золи CeO_2 , формирующиеся при гидролизе и окислении $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, остаются относительно стабильными до тех пор, пока в растворе присутствуют остаточные ионы Ce^{3+} . В связи с тем, что синтез CeO_2 происходит при значениях рН, близких к рН изоэлектрической точки для частиц CeO_2 ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 5,7-6,7$), можно предположить, что золи CeO_2 стабилизируются благодаря адсорбции ионов Ce^{3+} на поверхности CeO_2 .

Конечный размер частиц диоксида церия, полученных из смеси растворов нитрата церия (III) и гексаметиленetetрамина с мольным соотношением 1:3, составляет 30–40 нм (рис. 6). При последующем увеличении избытка ГМТА размер полученных частиц диоксида церия уменьшается до 7–8 нм. Данный результат, очевидно, обусловлен тем, что при повышении концентрации ГМТА увеличивается и концентрация продуктов его гидролиза, в частности, гидроксида аммония, и процессы образования зародышей новой фазы доминируют над процессами роста частиц. Таким образом, для получения наночастиц CeO_2 минимального размера синтез следует вести с большим избытком гексаметилентетрамина. Увеличение избытка ГМТА целесообразно в пределах 20/1 и 40/1, однако, его дальнейшее повышение уже не будет давать заметных результатов. По данным РФА, размер частиц областей когерентного рассеяния CeO_2 , синтезируемых из смеси растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ при постепенном уменьшении концентрации ГМТА, меняется от 31 до ~10 нм.

Исходя из спектров поглощения, начальный размер частиц CeO_2 при варьировании концентрации нитрата церия (III) также можно считать постоянными (~3,5 нм). Повышение концентрации $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ до 0,065–0,1 М приводит к тому, что процесс роста частиц CeO_2 становится формально одностадийным, при этом размер частиц увеличивается более плавно (рис. 7). В свою очередь, при варьировании концентрации нит-

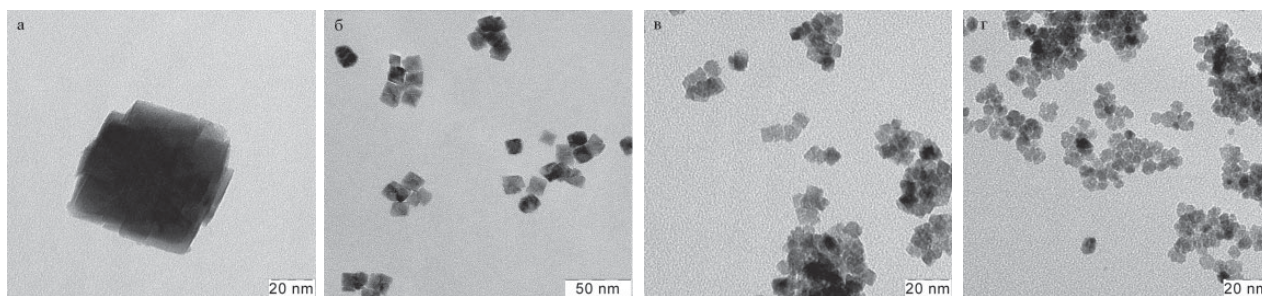


Рис. 6. Электронные микрофотографии образцов CeO_2 , полученных из растворов с различным мольным соотношением реагентов $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]/[\text{ГМТА}]$: а — 1:3, б — 1:10, в — 1:20, г — 1:40

Fig. 6. Electron micrographs of CeO_2 samples, obtained from solutions with optional mole correlation of agents $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]/\text{HTMA}$: а — 1:3; б — 1:10; в — 1:20; г — 1:40

рата церия (III) от 0,03 до 0,1 М конечный размер частиц диоксида церия практически не меняется.

Найденные закономерности могут быть использованы для получения мелких частиц с заданным размером без изменения других параметров синтеза, так как плавность протекания процесса дает возможность достаточно точного прогнозирования размера частиц в тот или иной момент времени.

В отсутствие перемешивания рост частиц CeO_2 существенно подавляется. Так, при 60 °С размер частиц остается неизменным на протяжении всего эксперимента, а при повышении температуры до 80 °С увеличивается достаточно медленно. Таким образом, формирование диоксида церия из растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ лимитируется не только гидролизом гексаметилентетрамина и образованием гидроксида аммония, но и растворением атмосферного кислорода в воде. Как было сказано выше, формирование диоксида церия происходит через образование

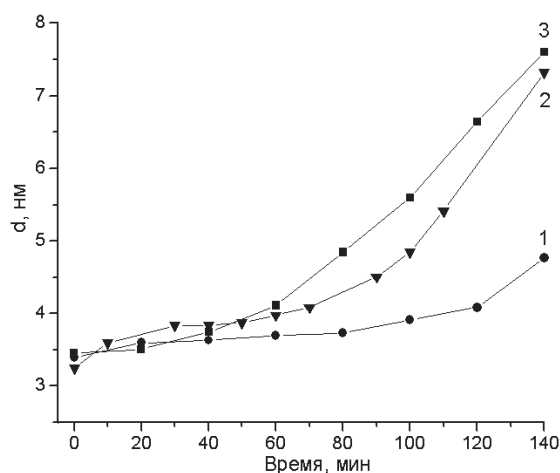


Рис. 7. Зависимость диаметра частиц диоксида церия от продолжительности синтеза при 60 °С для растворов с разной концентрацией нитрата церия (III): 1 — 0,1; 2 — 0,08; 3 — 0,065 М

Fig. 7. Cerium dioxide particle size versus duration of synthesis at 60 °С for the solutions with optional concentration of cerium nitrate (III): 1 — 0.1; 2 — 0.08; 3 — 0.065 М

промежуточных стадий гидрокарбонатов церия, поэтому существенно важным является наличие в реакционной смеси не только растворенного кислорода, но и углекислого газа.

Подтверждение этому предположению было получено путем проведения дополнительных экспериментов с предварительной мощной ультразвуковой обработкой (20 кГц, 38 Вт/см²) реакционных смесей (рис. 8). В соответствии с полученными данными, вызываемая ультразвуковым воздействием дегазация растворов приводит к резкому замедлению процесса формирования диоксида церия.

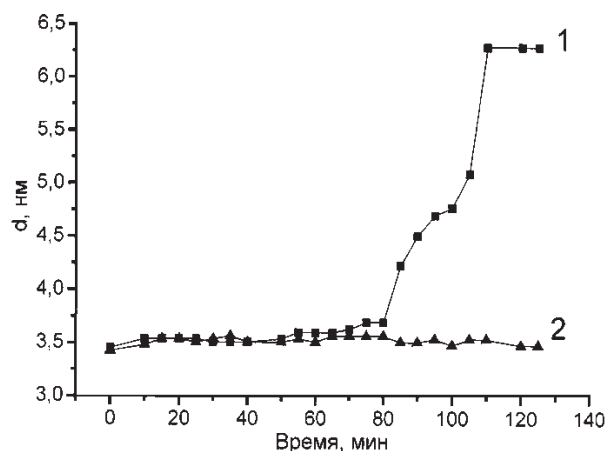


Рис. 8. Зависимость диаметра частиц от продолжительности синтеза (1 — с перемешиванием, 2 — без перемешивания) при 60 °С для растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА} = 1/10$

Fig. 8. Particle size versus duration of synthesis (1 — mixture present; 2 — mixture not present) at 60 °С for $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{HTMA} = 1/10$

Таким образом, в работе проведены детальные исследования механизма и динамики формирования нанокристаллического диоксида церия из растворов нитрата церия (III) и гексаметилентетрамина (ГМТА). Выявлены основные факторы, влияющие на скорость роста CeO_2 и предложены способы получения наночастиц с контролируемым размером и шириной запрещенной зоны. Показано, что формирование ди-

оксида церия происходит через промежуточную стадию образования гидроксокарбоната церия (III) ($\text{Ce}(\text{OH})(\text{CO}_3)$), который при низких температурах является устойчивым. Изучено влияние основных факторов на микроморфологию получаемых порошков диоксида церия.

Список литературы

1. Feng X., Sayle D. C., Wang Z. L. Converting Ceria Polyhedral Nanoparticles into Single-Crystal Nanospheres // *Science*. 2006. Vol. 312. No. 5779. P. 1504–1508.
2. Казарян М. А., Шаманин И. В. Использование нетрадиционных электрофизических методов в решении проблемы комплексной переработки торийсодержащих ядерных сырьевых материалов // *Альтернативная энергетика и экология*. 2005. № 9. С. 29.
3. Izu N., Shin W. Evaluation of response characteristics of resistive oxygen sensors based on porous cerium oxide // *Sensors and Actuators B: Chem.* 2006. Vol. 113. P. 207–213.
4. Trovarelli A., de Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. The utilization of ceria in industrial

catalysis // *Cat. Today*. 1999. Vol. 50. P. 353–367.

5. Dikmen S. Hydrothermal Synthesis and Properties of Ceria-based Solid Solutions as solid Electrolytes for Potential Solid Oxide Fuel Cell Applications. Ph. D. Thesis, the State University of New Jersey. 2005. P. 533–549.

6. Chen J., Patil S., Seal S., McGinnis J. F. // *Nature Nanotechnology*. 2006. Vol. 1. P. 142.

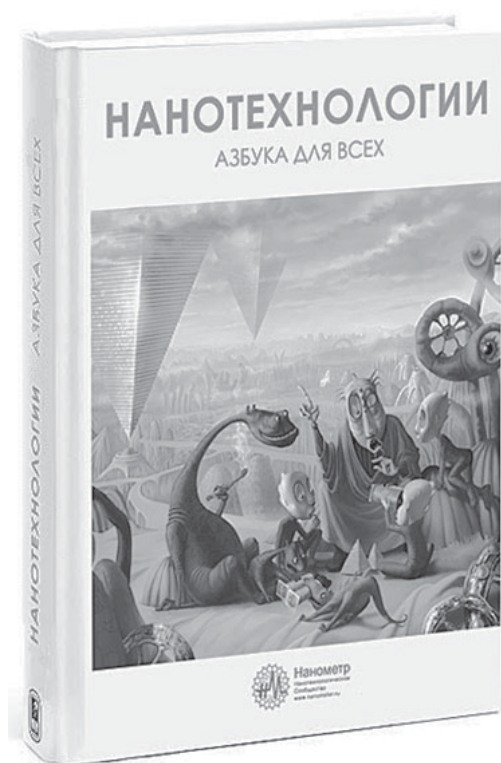
7. Frank Herbert. Popular library of chemical elements: cerium // N. Y. T. 2003. Vol. 3. P. 788–790.

8. Картоотека JCPDS-ICDD, 1997.

9. Kummerle E. A., Heger G. The Structures of $\text{C-Ce}_2\text{O}_{3+x}$, Ce_7O_{12} and $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ // *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 147. P. 485–500.

10. Полежаева О. С., Ярошинская Н. В., Иванов В. К. Синтез нанодисперсного диоксида церия с контролируемым размером частиц и шириной запрещенной зоны // *Журнал неорганической химии*. 2007. В печати.

11. Willard M. A., Kurihara L. K., Carpenter E. E., Calvin S. Chemically prepared magnetic nanoparticles // *Int. Mat. Rev.* 2004. Vol. 49. No. 3–4. P. 145–147.



В свет вышла новая научно-популярная книга «Нанотехнологии. Азбука для всех» — и это логичное завершение неофициального Года нанотехнологий в России. Книга составлена студентами и преподавателями Факультета наук о материалах, а также Химического факультета МГУ. В ней разъясняются 140 понятий, которые напрямую связаны с нанотехнологиями. Это том в твердом переплете из 360 страниц. «Азбука» — не энциклопедия или строгий учебник, а увлекательная книга для тех, кто только начинает знакомиться с этой областью науки.

Символично, что книга вышла именно в 2007 году — это важная веха в истории развития российских нанотехнологий: Президент провозгласил стратегическую линию на создание отечественной nanoиндустрии; создана Российская корпорация нанотехнологий; при правительстве появился Совет по нанотехнологиям; утверждена федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы».

В Интернете появилось несколько десятков сайтов по нанотехнологиям на русском языке, а это уже серьезная попытка популяризации науки в массах. Всего у книги около 60 авторов. Первый пробный тираж «Наноазбуки» — 2000 экземпляров, причем четверть тира-

жа раскупил Роснанотех еще до выхода книги из типографии.

Для контактов по оптовой закупке обращаться в редакцию или по адресу электронной почты support@nanometer.ru (для к. х. н. Андрея Анатольевича Елисеева).

За изданной наноазбукой следует обращаться в издательство ФИЗМАТЛИТ.

Составлено Е. А. Гудилиным

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННЫХ СИТ НА ПРИМЕРЕ MnO_2 СО СТРУКТУРОЙ ТОДРОКИТА И ВИСКЕРОВ НА ОСНОВЕ V_2O_5

С. В. Балахонов¹, Б. Р. Чурагулов^{1,2}

¹ Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, Москва, 119992

² Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, Москва, 119992

Введение

В настоящее время огромный интерес исследователей всего мира привлекают одномерные (1D) нанобъекты с каркасной, туннельной или слоистой кристаллической структурой, которые в ряде случаев обладают ярко выраженными катион-обменными и адсорбционными свойствами [1–3] и, в силу этого, перспективны как ионно-обменные материалы, суперионные проводники, катодные материалы для аккумуляторов, «молекулярные сита» и катализаторы [4–7]. Среди перечисленных материалов особое внимание заслуживают кристаллы с соотношением длины к ширине более 1000, которые называют вискерами. Такие кристаллы практически лишены дислокаций, благодаря чему они активно применяются в области молекулярной электроники, а также, в качестве армирующих волокон: при включении в состав композитного

материала вискером, резко улучшаются его механические характеристики.

В настоящей работе объектами исследования являлись тодорокит $Mg_xMn_4O_8 \cdot yH_2O$ и вискеры $BaV_8O_{21} \cdot xH_2O$. Тодорокит обладает рекордным среди туннельных оксидов марганца (IV) размером туннелей $\sim 10 \text{ \AA}$, что предопределяет его уникальные характеристики [8]. Вискеры на основе V_2O_5 были синтезированы нами [9] впервые и являются интересными объектами с точки зрения их потенциального использования в качестве компонента вторичных источников тока в качестве армирующих волокон — не только за счет уникальных механических характеристик, но и за счет перспективных электрохимических свойств.

Целью настоящей работы был гидротермальный синтез оксида марганца (IV) со структурой тодорокита и вискером на основе V_2O_5 , а также исследование их физико-химических свойств.



Экспериментальная часть

Приготовление образцов

В качестве исходного вещества для синтеза Mg-тодорокита применялся Na-бирнессит. Для его приготовления использовали следующие реактивы: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (ч. д. а.), NaOH (6 М) (х. ч.), $K_2S_2O_8$ (ч. д. а.), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч. д. а.), дистиллированная вода.

В 15 мл 11,5 % р-ра $MnCl_2$ по каплям добавляли 30 мл 6 М раствора NaOH в течение 15 мин. При этом образовался осадок гидроксида марганца (II). К получившемуся веществу добавляли в рассчитанном количестве сухую смесь $K_2S_2O_8$ (1,89 г) и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,344 г) в течение 30 мин. Образовался Na-бирнессит (оксид марганца со слоистой структурой, который содержит ионы Na^+ в межслоевом пространстве матрицы).

Na-бирнессит перемешивали с 200 мл 1 М раствора $Mg(NO_3)_2$ в течение 12 ч. В результате образовался Mg-бусерит (оксид со слоистой структурой, содержащей ионы Mg^{2+} в межслоевых пространствах). Полученный Mg-бусерит подвергали гидротермальной обработке в герметичной тefлоновой ячейке, заполненной на 75–85 % по объему дистиллированной водой. Стальной автоклав с герметичной тefлоновой ячейкой устанавливали в электрическую печь и выдерживали в изотермическом режиме при температуре 160 °С в течение 24 ч. По окончании эксперимента автоклав извлекали из печи и в течение 8–12 ч. охлаждали до комнатной температуры. После этого кристаллический осадок Mg-тодорокита многократно промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на Cl^- . В результате сформировался Mg-тодорокит, обладающий туннельной структурой (3×3).

Н-тодорокит получали выдерживанием Mg-тодорокита в 1,0 М растворе HNO_3 в течение 48 ч при перемешивании суспензии на магнитной мешалке. Для проведения реакций ионного обмена с катионами тяжелых металлов Mg-тодорокит помещали в 0,33 М растворы $CsNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ или $Ba(NO_3)_2$ в количестве ~0,1 г на 30 мл раствора и перемешивали в течение ~20 суток при комнатной температуре. Взаимодействие Н-тодорокита с растворами этих же солей проводили в аналогичных условиях в течение ~10 суток.

В качестве исходного вещества для синтеза вискероов на основе оксида ванадия применяли Ba-замещенный ксерогель V_2O_5 . Для приготовления прекурсора использовали следующие реактивы: V_2O_5 (ос. ч.), H_2O_2 (15 % р-р), $Ba(NO_3)_2$ (насыщ. р-р) (ч. д. а.), дистиллированная вода.

Ксерогель V_2O_5 получали в результате реакции кристаллического V_2O_5 (0,5 г) с 30 мл 15 % раствора H_2O_2 . Полученную гелеобразную массу высушивали при температуре ~50 °С. Чешуйки

ксерогеля перемешивали с насыщенным раствором $Ba(NO_3)_2$ в течение 48 ч до получения оранжевого осадка Ba-замещенного геля. На следующей стадии этот гель помещали в герметичную тefлоновую ячейку и подвергали гидротермальной обработке при температуре 250 °С в течение 48 ч. Экспериментально установлено, что именно в этом режиме нагрева печи получается наибольший выход продукта. В результате эксперимента получали темно-зеленые вытянутые волокна вискероов длиной до нескольких миллиметров.

Основные результаты и их обсуждение

1. Гидротермальный синтез тодорокита

В соответствии с данными РФА (рис. 1) [10, 11], на первой стадии синтеза Mg-тодорокита был получен Na-бирнессит – оксид марганца со слоистой структурой и ионами Na^+ , каждый из которых координирован молекулой H_2O в межслоевом пространстве; расстояние между слоями в структуре составляло ~7,3 Å. После перемешивания Na-бирнессита с 1,0 М раствором $Mg(NO_3)_2$ за ~12 ч при комнатной температуре происходил практически полный ионный обмен Na^+/Mg^{2+} , в результате чего расстояние между слоями структуры увеличивалось до ~9,9 Å (рис. 1) из-за образования Mg-бусерита, что хорошо согласуется с литературными данными [8].

После проведения гидротермальной обработки Mg-бусерита образовался Mg-тодорокит, рентгенограмма которого представлена на рис. 1. Индексирование проводилось с использованием стандартного программного пакета WinXpow (JCPDS PDF-2) и на основании литературных данных [8].

Формирование туннельной структуры тодорокита из слоистой фазы-предшественника (бусерита) в гидротермальных условиях связано с

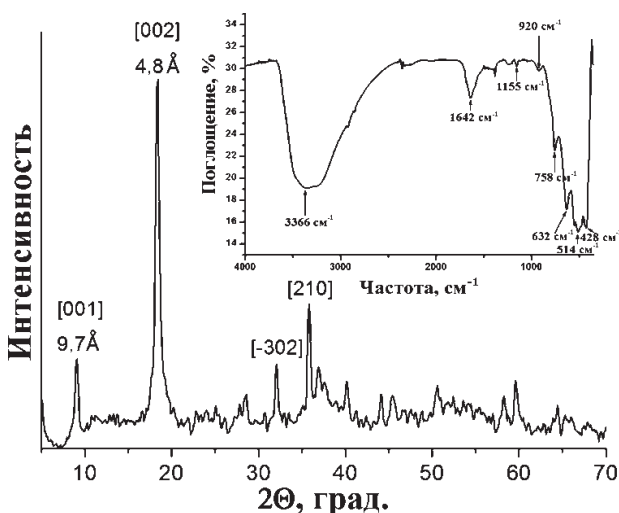


Рис. 1. Рентгенограмма Mg-тодорокита. На вставке показан ИК-спектр образца

Fig. 1. X-ray picture of Mg-todorokite. The insert shows IR spectrum of the sample.

Таблица 2
Изменение pH растворов при образовании различных тодорокитов из Н-формы, а также, данные РСМА образующихся фаз

Ион	Начальный pH	Конечный pH	Отношение Мп:ион	
Cs ⁺	5,99	5,45	1	0,114
Pb ²⁺	3,08	2,56	1	0,148
Ba ²⁺	3,91	2,84	1	0,091
Исходный Mg-тодорокит	—	—	1	0,25

влияние капиллярного эффекта, который способствует «засасыванию» ионов в туннели, являющиеся по данным ПЭМ тодорокита достаточно длинными и узкими (рис. 2). Так, после выдерживания исходного Mg-тодорокита в растворах CsNO₃, Pb(NO₃)₂ и Ba(NO₃)₂ доля замещенных ионов Mg²⁺ пренебрежимо мала и не детектируется РСМА. При взаимодействии Н-тодорокита с растворами солей степень ионного обмена в матрице тодорокита достигает значительных величин (табл. 2), что подтверждается также изменением значений pH растворов.

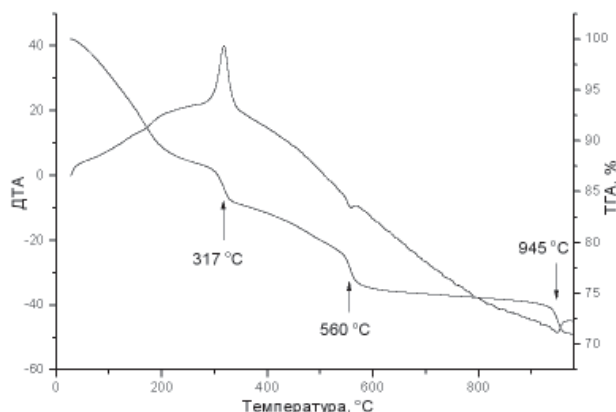


Рис. 3. Кривые TGA-DTA Н-тодорокита
Fig. 3. TGA-DTA curves for H-todorokite

Таким образом, в работе получены Mg- и Н-формы тодорокита, исследована их термическая стабильность и процессы ионного обмена. Установлено, что Н-тодорокит может быть использован для сорбции тяжелых катионов, замещающих гидратированные ионы Н⁺ в туннелях структуры. Это дает основания рассматривать Н-тодорокит как перспективный высокоселективный «многоазовый» фильтр для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и, потенциально, от радиоактивных изотопов, что являлось бы решением целого ряда экологических проблем в будущем.

2. Гидротермальный синтез вискеро- на основе V₂O₅

На первой стадии синтеза вискеро- в результате реакции между V₂O₅ и H₂O₂ был полу-

чен ксерогель V₂O₅. Данное соединение имело слоистую структуру, что позволяло размещать в межслойных пространствах ионы темплат-а необходимого радиуса, для задания будущего размера структурного пространства. В связи с этим, был получен Ва-замещенный гель V₂O₅, структура которого представляла собой аналогичные слои с внедренными ионами Ва²⁺. Проведенные контрольные опыты показали, что именно наличие данного темплат-а является ключевым фактором образования вискеро-в.

На следующем этапе, Ва-замещенный гель подвергали гидротермальной обработке в авто-клав-е. Была проведена серия синтезо-в с различной продолжительностью (10–48 ч) обработ-ки прекурсора при различных температурах (200–250 °С), результаты которой показали, что наибольший выход вискеро-в получался в наиболее агрессивном режиме 250 °С — 48 ч. Высокая температура благоприятствует наибольшему массопереносу, структурным преобразованиям, т. е. зародышеобразованию в гидротермальной среде, а большая продолжительность — росту кристалло-в рекордной длины.

Согласно данным СЭМ (рис. 4) [9], вискеро-в представляли собой зеленоватые волокна с тол-щиной ~50–100 нм и достигали 3–4 мм в длину. Отношение «длина : ширина» полученных вискеро-в достигало 40000:1. Такой показатель ани-зотропии является рекордным и в литературе не встречается. Во многих случаях наблюдалось рас-щепление толстых вискеро-в на более тонкие, т. е. полученный материал представлял собой пучки сросшихся вискеро-в. Исследования методом РСМА показали, что отношение атомов Ва:V примерно равно 1:8–1:9. Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 5), в состав кристалло-в входят химически связанные молекулы воды.

Сопоставление данных РФА (рис. 6) вискеро-в со структурными базами данных PDF-2 и ICSD показало, что данное соединение может представлять собой новую фазу.

При обработке РФА расчет в программе TREOR 90 и уточнение в пакете программ STOЕ Win XPOW показали, что полученные вискеро-в кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой P2₁/m (параметры ячейки: a = 9,654(3) Å, b = 21,739(8) Å, c = 8,634(3) Å, β = 103,738(23) °, V = 1760,1(8) Å³, FOM = 12,3). В настоящее время ведется работа по поиску/расчету оптимальной структурной мо-дели в программе F.O.X. (Free Objects for Xtral structures) и уточнению структуры данного соеди-нения (пакет программ PC-GSAS + EXPGUI).

С помощью цифрового авометра было оцене-но удельное сопротивление одиночного вискеро-а. Для этого была изготовлена подложка с золо-тым напылением, к которой серебряным клеем был приклеен вискер. Согласно этим измерени-

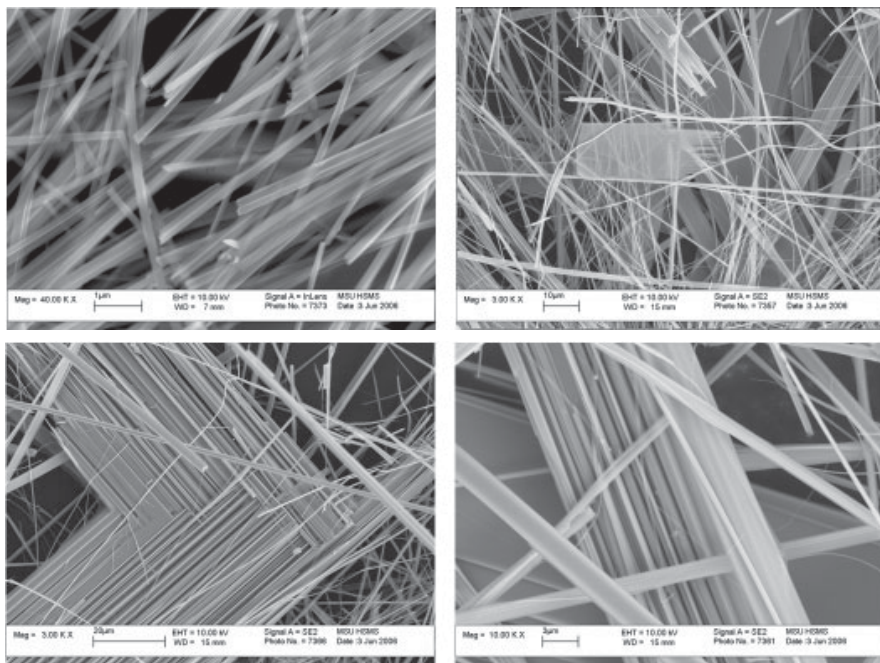


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ вискеро́в на основе V_2O_5
 Fig. 4. SEM micrographs for whiskers based on V_2O_5

ям сопротивления и расчетам, величина удельного сопротивления составила $\sim 7,8 \cdot 10^{-2}$ Ом·м, что существенно ниже, чем у большинства известных в литературе оксидных вискеро́в.

При измерениях электрохимических характеристик [14] было обнаружено, что при сборке ячейки и заливке ее электролитом потенциал рабочего электрода составил около 3,45 В, что характерно для электродов из оксида ванадия. Поляризация постоянным катодным током приводила к смещению потенциала BaV_8O_{21} -электрода в отрицательную сторону, что было обусловлено внедрением лития в структуру вискеро́в с одновременным понижением степени окисления ванадия. Количество электричества в катодном полупериоде соответствовало разряд-

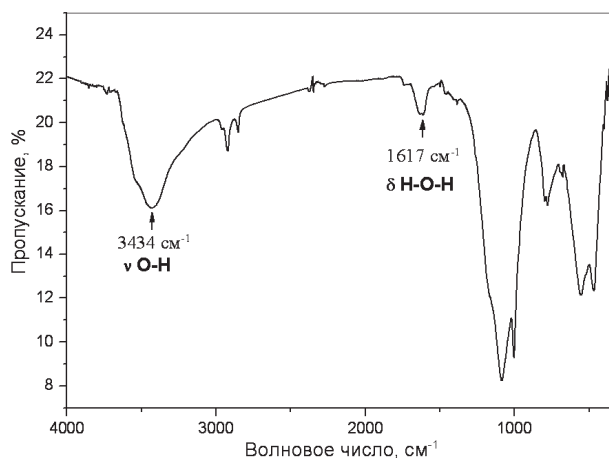


Рис. 5. ИК-спектр вискеро́в на основе V_2O_5
 Fig. 5. IR-spectrum of whiskers based on V_2O_5

ной емкости. При достижении потенциала рабочего электрода 1,5 В направление поляризующего тока меняли на обратный (анодный). Количество электричества в анодном полупериоде от 1,5 до 4,0 В соответствовало зарядной емкости BaV_8O_{21} . При анодной поляризации происходила экстракция лития из структуры BaV_8O_{21} с одновременным повышением степени окисления ванадия. Начальная разрядная емкость BaV_8O_{21} -электрода составила около 175 мАч/г. На втором цикле емкость уменьшилась до 138 мАч/г, что характерно для электродов из оксидов ванадия и обусловлено протеканием необратимых процессов при первоначальной поляризации электрода.

При дальнейшем циклировании разрядная емкость практически не менялась, что свидетельствовало о стабильности электрода при циклировании. На катодной части зарядно-разрядной кривой хорошо различимы две площадки, соответствующие внедрению лития и понижению степени окисления ванадия. На анодной части зарядно-разрядной кривой регистрируется одна продолжительная площадка, отражающая экстракцию лития из BaV_8O_{21} и повышение степени окисления ванадия.

Использованная в работе [14] скорость развертки потенциала для циклических вольтамперограмм BaV_8O_{21} -электрода составляла 0,13 мВ/с, что приблизительно соответствовало 5-ти часовому режиму заряда-разряда в гальваностатическом режиме. На катодной части кривой регистрируются два пика при потенциалах 2,77 и 2,44 В. На анодной части кривой регистрируются ответные пики при потенциалах 2,74 и 3,03 В. Пики на ЦВА (так же как площадки на зарядно-разрядных кривых) отражают процесс внедрения и экстракции лития. Разница между потенциалом анодного пика и потенциалом соответствующего ему катодного пика составляет 0,25 В для первого пика и 0,30 В для второго. Такая разница потенциалов типична для интеркаляционных материалов. Разрядная емкость, рассчитанная из циклической вольтамперограммы составила 165 и 156 мАч/г для первого и второго циклов, соответственно, что хорошо согласуется с результатами гальваностатического циклирования. Теоретическая разрядная емкость BaV_8O_{21} в расчете на внедрение одного атома лития в молекулу составляет

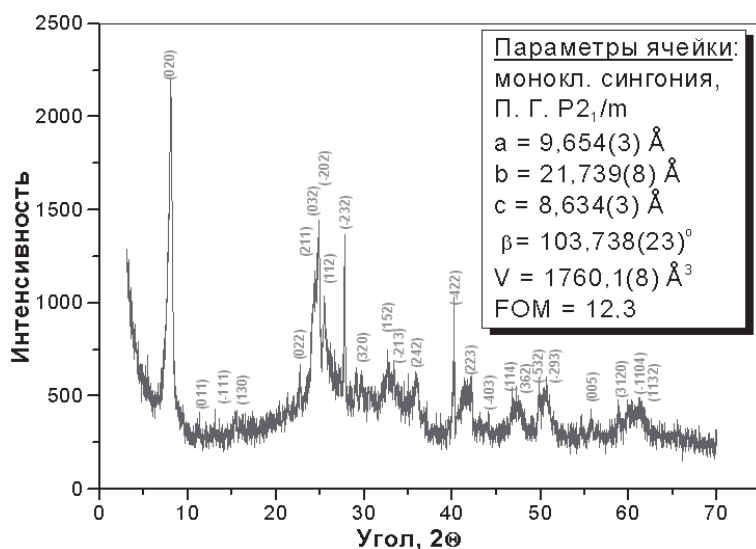


Рис. 6. Рентгенограмма вискера на основе V_2O_5 (отмечены наиболее значимые проиндексированные пики)

Fig. 6. X-ray picture of whisker based on V_2O_5 (highlighted are the most significant displayed peaks)

30,4 мАч/г (26,8 Ач/881 г). Таким образом, разрядная емкость, равная 156 мАч/г, соответствует внедрению в среднем 5,13 атомов лития на молекулу $Li_{5,13}BaV_8O_{21}$ (т. е. 0,64 атома лития на атом ванадия), при этом степень окисления ванадия меняется от +5 до +4,36. Разрядная емкость стабильна и со второго по 20 цикл практически не меняется. Неизменность этой характеристики при циклировании чрезвычайно важна для практического использования таких материалов в литиевых аккумуляторах. Таким образом, полученные вискеры прекрасно подходят по морфологии и электрохимическим свойствам для использования в качестве армирующих волокон при создании гибких электродов нового поколения на основе ксерогеля V_2O_5 .

Выводы

1. Композит на основе оксида марганца Mg/MnO_2 - Mg -тодорокит с туннельной структурой (3×3) успешно синтезирован гидротермальной обработкой слоистого оксида марганца - Mg -бусерита ($3 \times \infty$), содержащего гидратированные ионы магния в межслоевом пространстве. Н-форма тодорокита получена путем ионного обмена в матрице тодорокита.

2. Установлено, что ионы Mg^{2+} , находящиеся в матрице тодорокита, склонны к обмену на H^+ , однако Mg -тодорокит не вступает в реакции ионного обмена с Cs^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Н-тодорокит, предварительно полученный из Mg -тодорокита, в значительной степени интеркалирует эти катионы. Проведенные исследования дают основания рассматривать Н-форму тодорокита в качестве экологически чистого высокоселективного «многоазового» ионного фильтра для

очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и, потенциально, от радиоактивных изотопов.

3. Впервые разработана методика синтеза вискеро на основе оксида ванадия (V). Установлено, что наибольший выход вискеро получается при гидротермальной обработке прекурсора в режиме $250^\circ C$ — 48 ч. Показано, что полученные кристаллы обладают рекордной анизотропией (отношение «длина:ширина» достигает 40000:1), хорошей упругостью и отсутствием дислокаций. Благодаря этим особенностям, данные вискеры идеально подходят для использования в качестве армирующих волокон в перспективных многофункциональных материалах на основе ксерогеля V_2O_5 .

4. Проведены исследования электрохимических свойств вискеро BaV_8O_{21} . Установлено, что величина удельной плотности материала составляет $\sim 7,8 \cdot 10^{-2}$ Ом·м. Исследованы процессы интеркаляции/деинтеркаляции ионов Li^+ в структуру кристаллов. Разрядная емкость такого материала примерно равна 156 мАч/г, что соответствует внедрению 0,64 атома лития на атом ванадия, при этом степень окисления ванадия меняется от +5 до +4,36. Величина разрядной емкости стабильна со второго цикла гальваностатического циклирования, что чрезвычайно важно для использования в литиевых аккумуляторах.

Авторы благодарны А. М. Скудину и Т. Л. Куловой (ИФХЭ РАН) за проведение электрохимических измерений. Настоящая работа являлась частью исследований, выполнявшихся в рамках целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 гг.» по направлению «Индустрия наносистем и материалов», тема ИН-12.3/007 (Государственный контракт № 02.434.11.2007 от 03 июня 2005 г.), а также проектов РФФИ (грант № 04-03-32295 и 07-03-00654-а).

Список литературы

- Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Feng P., Gier T. E., Sieger P., Leon R., Petroff P. M., Schuth F., Stucky G. D. // Nature. 1994. Vol. 368, P. 317–321.
- Shen Y. F., Zenger R. P., DeGuzman R. N., Suib S. L., McCurdy L., Potter D. I., O'Young C. L. // Science. 1993. Vol. 260. P. 511–517.
- Cao H., Suib S. L. // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. P. 5334–5343.
- Tsuji M., Abe M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. Vol. 58. P. 1109–1117.

5. Parant J.-P., Olazcuaga R., Devalette M., Fouassier C., Hagenmuller P. // *J. Solid State Chem.* 1997. Vol. 3. P. 1–11.

6. Koksang R., Barker J., Shi H., Saidi M. Y. // *Solid State Ionics.* 1996. Vol. 84. P. 1–9.

7. Strobel P., Mouget C. // *Mater. Res. Bull.* 1993. Vol. 28. P. 93–101.

8. Ching S., Krukowska K. S., Suib S. L. // *Inorganica Chimica Acta.* 1999. Vol. 294. P. 123–130.

9. Кулова Т. Л., Скундин А. М., Балахонов С., Семенов Д., Померанцева Е., Вересов А., Гудилин Е. А., Чурагулов Б. Р., Третьяков Ю. Д. Исследование электрохимического внедрения лития в структуру вискероов на основе барий-ванадиевой бронзы BaV_8O_{21-x} // *Защита металлов.* Принята в печать.

10. Балахонов С. В., Коленко Ю. В., Чурагулов Б. Р., Гудилин Е. А., Вересов А. Г., Третьяков Ю. Д. Морфологические особенности и ионно-обменные свойства H-формы тодорокита //

Доклады Академии наук (Химия). 2006. Июль. № 1. Т. 409, Ч. 1. С. 101–103.

11. Балахонов С. В., Чурагулов Б. Р., Гудилин Е. А. Селективная очистка водных растворов от ионов тяжелых металлов с использованием H-формы тодорокита, синтезированной гидротермальным методом // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* Принята в печать.

12. Liu Z-h., Ooi K. // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 3696–3709.

13. Feng Q., Kanoh H., Ooi K. // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9. P. 319–326.

14. Кулова Т. Л., Скундин А. М., Балахонов С. В., Семенов Д. А., Померанцева Е. А., Вересов А. Г., Гудилин Е. А., Чурагулов Б. Р., Третьяков Ю. Д. Исследование электрохимического внедрения лития в структуру вискероов на основе барий-ванадиевой бронзы BaV_8O_{21-x} // *Защита металлов.* 2008. н.1.



3-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ ДЛЯ БОЛЬШИХ ГОРОДОВ»



23–24 октября 2008 г. под патронажем и при финансовой поддержке Правительства Москвы будет проводиться 3-я международная конференция «Альтернативные источники энергии для больших городов».

Цель конференции — представление перспективных решений по сокращению негативного воздействия автотранспорта и объектов теплоэнергетики на окружающую среду с последующим использованием их в городском хозяйстве.

Экономия энергоносителей органического происхождения, ужесточение норм выбросов вредных веществ с отработавшими газами двигателей, а также ограничение эмиссии диоксида углерода заставляют большинство стран мирового сообщества искать пути снижения выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух.

По результатам проведенного тендера компания ООО Центр «Выставка-Сервис» получила право на организацию мероприятия.

Программой конференции предусматривается проведение пленарного заседания с участием ведущих ученых зарубежных стран, России, представителей компаний нефтепереработчиков и нефтехимиков, ведущих автоконцернов и топливных компаний, а также «круглых столов» по тематическим направлениям:

- диметилэфир — производство и применение;
- топливо с улучшенными экологическими характеристиками;
- газообразное моторное топливо. Комбинированные энергетические установки;
- водородная энергетика, в том числе для автотранспорта;
- энергетика мегаполиса:
 - новые технологии производства и использования энергии;

— экологически чистые энергоустановки на твердом и газообразном топливе;

— экологическая сертификация в энергетике;

— использование энергии, получаемой при утилизации отходов и др.

В рамках конференции планируется проведение тематической выставки, на которой будут продемонстрированы современные разработки в области экологизации автотранспортных средств и прогрессивных экологических технологий, а также будет организован автопробег современных моделей экомобилей по историческому центру Москвы.

Оргкомитет приглашает Вас, а также представителей организаций и фирм, занимающихся вопросами альтернативных источников энергии, принять участие в конференции и сопутствующих ей мероприятиях.

Информация о Конференции и условия участия размещены на сайтах www.moseso.ru и www.alterenergy2008.ru.

Место проведения: г. Москва, ул. Новый Арбат, д. 36 (здание Мэрии Москвы).

Оргкомитет конференции:

Лужков Юрий Михайлович, Мэр города Москвы, Председатель Оргкомитета

Департамент природопользования и охраны окружающей среды города Москвы

Департамент транспорта и связи города Москвы

Департамент науки и промышленной политики города Москвы

Секретариат Конференции

Тел.: +7 (495) 915-2007, 915-0349, 915-0935

e-mail: info@tech-atlas.ru, vlasova@exhib-service.ru

www.alterenergy2008.ru



ПЕРВАЯ ИНТЕРНЕТ-ОЛИМПИАДА «НАНОТЕХНОЛОГИИ — ПРОРЫВ В БУДУЩЕЕ!» (ИДЕЯ, УРОКИ, ЗАДАНИЯ И РЕШЕНИЯ)



В конце июня 2007 г. произошло уникальное событие — Московский государственный университет решил на проведение Первой Интернет-олимпиады в области нанотехнологий «Нанотехнологии — прорыв в Будущее!».

Целью Олимпиады являлся поиск и поощрение молодых талантов, желающих участвовать в развитии нанотехнологий в России. Международный журнал «Альтернативная энергетика и экология» был одним из спонсоров Интернет-олимпиады, и в этом номере публикуются эксклюзивные материалы — как была организована Олимпиада, как она проходила и к чему привела: от идеи к реализации. Впервые также публикуются задания олимпиады и лучшие их решения, присланные участниками. В ряде случаев были все же оставлены решения самих авторов задач, только если они были лучше всех присланных ответов. То, что решения задач участниками Олимпиады часто превосходили тот уровень, который ожидало жюри, говорит о творческом подходе к выполнению заданий и хорошей подготовке.

Идея Олимпиады была очень проста — провести своеобразную «разведку боем» и выяснить, кто, где и как глубоко интересуется в России нанотехнологиями и насколько наиболее активная, молодежная (до 27 лет, по условиям участия в Олимпиаде) часть нашего российского общества готова воспринять «нанотехнологические» идеи, которые пропагандируются сейчас на самом высоком уровне. Кроме того, конечно, Олимпиада должна была выступить

мощным стимулом, который привлек бы внимание к современным проблемам развития науки вообще и к необходимости повышения уровня образования — в частности. В каком-то смысле Олимпиада выступила также в виде своеобразной дистанционной формы самообразования, которая должна была позволить молодым людям и девушкам, потенциально — будущим ученым или организаторам науки — вступить на трудный, но благородный путь получения знаний в новой, очень сложной и междисциплинарной области, связанной с наносистемами, нанотехнологиями, наноматериалами и методами их исследований. Этой тактике и отвечали задачи олимпиады. Они были оригинальными, но в то же время требующими и усидчивости, разноплановыми, что позволяло, с одной стороны, соблюсти междисциплинарный подход, свойственный нанотехнологиям, а с другой — возможность решить, по крайней мере, часть задач людям с разным уровнем подготовки и специализации (химия, физика, математика, материаловедение).

Так, первая задача была фактически впервые проведенным в **такой интереснейшей** аудитории **сфокусированно** составленным статистическим опросом по поводу роли и значения нанотехнологий (что не скрывалось и поощрялось небольшим количеством призовых баллов). Вторая задача — шарада была по сути историко-лингвистической, в ней требовалось знание о происхождении приставки «нано-» («гнон»). Параллельно в этой же задаче обсуждался «тайный» смысл эмблемы Олимпиады. Третья задача, несомненно, проверяла пространственное мышление и стереометрию, четвертая задача тоже была математической, тесно связанной с комбинаторикой. Пятая задача была комплексной, и ее можно было бы смело отнести и к области материаловедения нелинейных диэлектриков (сегнетоэлектрики и их доменная структура), и к области современных аналитических методов (сканирующая зондовая микроскопия). Шестая задача была связана со знанием особенностей синтеза специфических наноматериалов (аэрогелей) с помощью специфических методов химической гомогенизации (гелеобразование и сверхкритическая сушка). Седьмая задача развеивала миф об алмазах, точнее, призывала к дискуссии о том, почему структурные и химические свойства наносостояния могут отличаться от свойств обычной «объемной фазы». Восьмая задача также относилась к области получения наноматериалов химическими методами, однако, акценты в ней были сделаны на одну из близких возможностей применения наноматериалов — электрохимического, для создания эффективных топливных элементов. Девятая задача относилась к области научной беллетристики, в ней необходимо было вы-

полнить так популярные сейчас в Европе и США темы по написанию эссе на заданную тему. Можно сказать, что участники, решая эту задачу, упражнялись в научной диалектической полемике, логике, лаконичности, а также в популяризации научных знаний. Десятая задача рассматривала, как изменяются физические свойства вещества, в частности, магнитные характеристики, при переходе в наносостояние. Одиннадцатая задача была посвящена получению, а также анализу микроструктурных и механических характеристик одного из самых популярных в отношении практического использования классов материалов — нанокерамики, то есть проверяла уровень инженерно-химической (технологической) подготовки. Двенадцатая задача была тоже практико-ориентированной, в ней тестировались не только фундаментальные знания о люминесценции, но и предположения участников о перспективности развития направления, связанного с органическими светоизлучающими элементами. Тринадцатая задача содержала задание о зародышеобразовании и росте кристаллов, а также непосредственно о квантовых точках — одном из самых знаковых семейств наноматериалов. Четырнадцатая задача явилась минitestом общих знаний и включала 30 коротких вопросов по различным областям нанотехнологий. Наконец, последняя задача была аналитической — в буквальном смысле слова, она касалась обсуждения возможностей различных современных аналитических методов анализа наноматериалов.

В состав жюри олимпиады вошли видные ученые и специалисты в области наноматериалов и нанотехнологий, члены Российской академии наук, профессора МГУ, директора инновационных компаний. Почетным председателем Олимпиады был Ректор МГУ им. М. В. Ломоносова, академик РАН В. А. Садовничий, сопредседателями — проректор МГУ, профессор А. М. Салецкий, академик РАН Ю. Д. Третьяков, декан Факультета наук о материалах МГУ. Заместителем председателя Организационного комитета выступил член-корреспондент РАН Е. А. Гудилин, зам. декана ФНМ МГУ, ученым секретарем — к. х. н. Е. А. Киселева (ФНМ МГУ). В Оргкомитет входили также проректор МГУ, профессор П. В. Вржещ, академик РАН В. В. Лунин (Химический ф-т МГУ), академик РАН Ю. А. Золотов (Химический ф-т МГУ), академик РАН А. Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН), академик РАН Н. Т. Кузнецов (ИОНХ РАН), академик РАН В. М. Бузник (ИПК РАН), академик РАН М. В. Алфимов (Центр фотохимии РАН), чл.-корр. РАН М. В. Ковальчук (РНИЦ «Курчатовский ин-т»), чл.-корр. РАН В. М. Иевлев (Воронежский ГУ), чл.-корр. РАН И. В. Мелихов (Химический ф-т МГУ), чл.-корр. РАН Е. В. Юртов (РХТУ им. Д. И. Менделеева), чл.-корр. РАН А. Б. Ярославцев (ИОНХ РАН), академик РАН, профессор М. И. Ананян, генеральный директор концерна «Наноиндустрия».

30 мая завершилась регистрация участников Первой Всероссийской Интернет-олимпиады. 31 мая была произведена рассылка информационного сообщения и инструкций к решению задач, 1 июня — задачи были опубликованы на сайте www.nanometer.ru, что положило начало основному туру решения задач. Все участники имели доступ к электронной форме, в которой можно было давать и многократно редактировать ответы вплоть до 7 июня. С 8 по 20 июня проводилась проверка заданий, в этот период жюри выставляло оценки предложенным решениям и, в ряде случаев, давало комментарии оценок. 21–25 июня был сформирован список победителей. 27 июня в МГУ им. М. В. Ломоносова состоялась церемония торжественного награждения победителей и закрытие Олимпиады.

Призовой фонд Олимпиады был установлен в размере 100 тыс. рублей Фондом имени чл.-корр РАН Н. Н. Олейникова и инновационным образовательным проектом Факультета наук о материалах МГУ. Денежные призы: 1 место (абсолютный победитель) — 30000 руб., 2 место — 20000 руб., 3 место — 10000 руб. Кроме того, чтобы расширить число победителей и повысить вероятность того, что кто-то из участников победит в своей группе, были введены специальные призы по номинациям. Номинация «Лучший школьник» — 10 000 руб. (максимальное количество баллов среди школьников), номинация «Лучший молодой ученый» — 10 000 руб. (максимальное количество баллов среди студентов и аспирантов), номинация «Любитель нанотехнологий» — 10 000 руб. (максимальное количество баллов среди «непрофессионалов»), номинация «Романтик нанотехнологий» — 10 000 руб. (лучшее решение творческой задачи «Краткость — сестра таланта»), номинация «Знаток сканирующей зондовой микроскопии» — специальные призы компании NT MDT (лучшего российского производителя комплексов сканирующей зондовой микроскопии). Призеров также ожидали специальные призы компании Samsung (MP3 плееры и фирменные часы), корпорации «Наноиндустрия» (3 годовых подписки на журнал «Нанотехника»). Уникальный поощрительный приз предоставил журнал «Наука и жизнь» — только что вышедший архив журнала за 15 лет (1990–2005 гг.) на DVD. Специальным призом Международного журнала «Альтернативная энергетика и экология» являлась подписка на журнал; а вот журнал «Российские нанотехнологии» просто подарил подборку уже вышедших журналов. Факультет наук о материалах установил и свои призы: книги и учебники, информационный бюллетень «Нанометр» и др. Всем победителям и призерам были вручены в торжественной обстановке официальные грамоты и дипломы.

В целом, Олимпиада прошла успешно и интересно, а рассказ о ее уроках помещен ниже.



ЗАДАНИЯ ОЛИМПИАДЫ И ИХ РЕШЕНИЯ УЧАСТНИКАМИ

1. «Честность и справедливость» (максимум 5 баллов, задание для всех, авторы задания — к. х. н. И. В. Гольдт, Samsung, и проф. Е. А. Гудилин, Химфак-ФНМ МГУ):

В одном из фильмов с актером-единоборцем Джеки Чаном герой фильма выясняет «Who am I?» («Кто я?»). Интернет-олимпиада не подразумевает в этом году очного общения с участниками (за исключением процедуры награждения призеров), но нам хотелось бы все же узнать, кто Вы. Пожалуйста, сообщите правдивую информацию о себе и Ваше мнение о наноматериалах и нанотехнологиях. Это самая простая задача. Зачем терять баллы, если каждый из них может оказаться решающим?



Сведения об участнике: логин при регистрации, ФИО (полностью), страна, регион, организация (в том числе, для школьников — номер школы, для студентов и аспирантов — институт, кафедра), адрес организации, сайт организации, класс/курс/год обучения (для школьников, студентов или аспирантов), ФИО и телефон учителя/куратора/научного руководителя, телефон для связи, почтовый адрес для переписки, адреса электронной почты для связи (альтернативные).

Минианкета

- Откуда Вы слышали о наноматериалах и нанотехнологиях?
- Скажется ли и как скоро внедрение наноматериалов и нанотехнологий на Вашей жизни?
- Хотели бы Вы посвятить карьеру нанотехнологиям и в какой области их приложения?
- Что бы Вы хотели узнать о нанотехнологиях и наноматериалах?

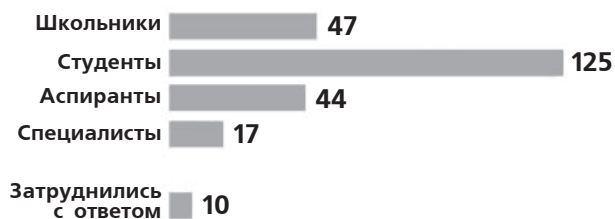
Обработка данных анкетирования

Для участия в олимпиаде зарегистрировалось 1063 человека, в качестве активных участников выступали 243 человека, то есть около 23 % от числа зарегистрировавшихся.

Юношей оказалось в 2,5 раза больше чем девушек:



Из них больше половины составили студенты вузов:



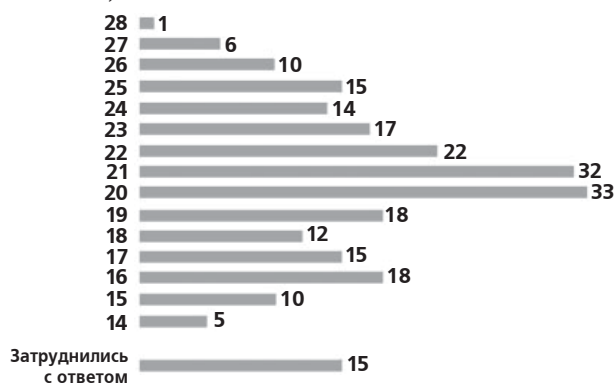
Олимпиада получилась международной:



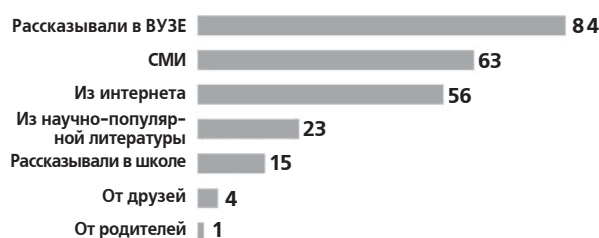
и с очень широкой географией:

Абакан:	1	Калининград:	1	Рязань:	1
Аликанте:	1	Керчь:	1	Самара:	1
Алматы:	3	Киев:	1	Самарканд:	1
Архангельск:	1	Ключи-1:	1	Санкт-Петербург:	13
Астрахань:	2	Королёв:	1	Саратов:	5
Баку:	1	Краснодар:	1	Саров:	2
Балашиха:	1	Красноярск:	1	Северск:	1
Барнаул:	2	Лабытнанги:	1	Сулгаччы:	1
Белорецк:	1	Левокумское:	2	Сургут:	1
Бингхэмтон:	1	Липецк:	1	Сухум:	1
Брянск:	1	Львов:	1	Сызрань:	1
Великие Луки:	1	Люберцы:	1	Сыктывкар:	1
Великий Новгород:	1	Махачкала:	1	Таганрог:	3
Владивосток:	3	Минск:	5	Тамбов:	2
Волжский:	1	Москва:	83	Ташкент:	1
Волоколамск:	1	Нальчик:	1	Тель-Авив:	1
Воронеж:	1	Новосибирск:	15	Томск:	2
Глубокий:	1	Новочеркасск:	1	Тула:	1
Гулькевичи:	1	Новый Уренгой:	1	Улан-Удэ:	3
Долгопрудный:	2	Обнинск:	2	Ханты-Мансийск:	1
Дубна:	2	Омск:	2	Харьков:	1
Екатеринбург:	5	Оренбург:	1	Цюрих:	1
Железногорск:	1	Орск:	1	Чебоксары:	1
Зеленоград:	2	Пенза:	1	Челябинск:	1
Ижевск:	1	Пермь:	3	Черкаск:	1
Иркутск:	1	Петрозаводск:	1	Черноголовка:	2
Йошкар-Ола:	1	Петропавловск:	2	Элиста:	1
Казань:	1	Рига:	1	Юбилейный:	1
Кайзерслаутерн:	1	Ростов-На-Дону:	4	Ярославль:	1

Средний возраст участника оказался равным 20,5 лет:



Откуда Вы слышали о наноматериалах и нанотехнологиях? (многие слышали сразу из нескольких источников)



Скажется ли и как скоро внедрение наноматериалов и нанотехнологий на Вашей жизни?

- не скажется — 1;
- скажется, но не сильно — 1;
- скажется — 180;
- затруднились с ответом — 2;

внедрение скажется через:



Затруднились с ответом 3

Хотели бы Вы посвятить карьеру нанотехнологиям и в какой области их приложения?

Да — 166

Нет — 5

Не знаю — 13

Те, кто сказали «Да», планируют делать карьеру в следующих областях:

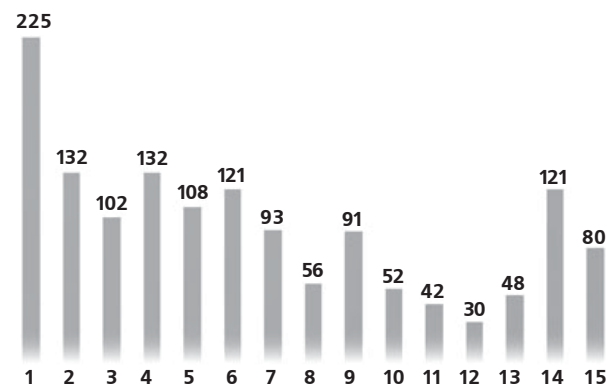


Что бы Вы хотели узнать о нанотехнологиях и наноматериалах?

Самый популярный ответ был «хочу знать все», но поскольку все знать сложно, то мы выделили все-таки некоторые наиболее интересные для вас области:



Представить ответы на вопросы олимпиады попыталось 243 человека. Но не каждый нашел возможность ответить на все вопросы. Ниже приведен график количества решений для каждой задачи:



2. «Подтемы эмблемы» (максимум 5 баллов, задание для всех, автор доц. А. В. Лукашин, ФНМ МГУ)

Обычно эмблемы различных соревнований имеют определенный смысл. Мы попытались сделать эмблему Олимпиады в качестве «героя» будущей задачи, вложив в ее название и графические элементы определенное историческое содержание. Предложите объяснение взаимосвязи графической части эмблемы олимпиады и ее названия e-NANOΣ (3 балла). Что именно, как Вам кажется, изображено на заднем фоне эмблемы и каким методом могло быть получено это изображение (2 балла)?

Типичное решение. Приставка «нано-» («нано-») — произошла от греческого слова «nannos», что означает «карлик». На эмблеме изображен не просто карлик, а гном (есть длинная борода, кирка, кольчуга). Гномы — хранители кладов, они неохотно уступают свои сокровища людям с корыстными помыслами. В данном случае клад гнома — нанотехнологическое знание. Изображение на заднем плане



Эмблема олимпиады. В чем ее «секреты»?

получено методом атомно-силовой микроскопии. На изображении видны отверстия диаметром около 40 нм. Возможно, это система упорядоченных пор, которые перпендикулярны поверхности. Такую структуру можно получить, например, анодным окислением алюминия.

3. «Сверхрешетка» (максимум 5 баллов, студенческий уровень, автор асп. Л. Бурова, ФНМ МГУ, дополнительные задания — проф. Е. А. Гудилин, Химфак-ФНМ МГУ)

Достаточно часто наночастицы могут самопроизвольно формировать пространственно-упорядоченные агрегаты — «сверхрешетки» — и даже видимые невооруженным глазом коллоидные кристаллы достаточно большого объема (по сравнению с объемом частицы). Предположим, что сверхрешетка состоит из сферических наночастиц: **A**, которые образуют гранецентрированную кубическую плотноупакованную решетку, и **B**, меньших по размеру, которые занимают 25 % тетраэдрических пустот в плотноупакованной структуре наночастиц **A**.

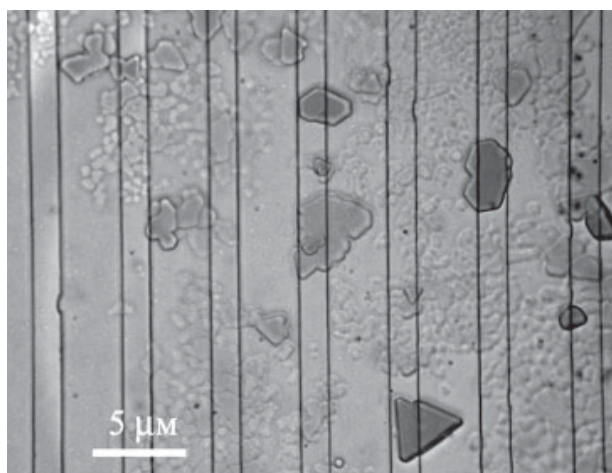
1. Напишите эмпирическую формулу для сверхрешетки (AB_n). (1 балл)

2. Каково должно быть оптимальное соотношение между диаметрами **A** и **B** для создания такой сверхрешетки? (2 балла)

Каковы, на Ваш взгляд, причины возникновения ориентации отдельных коллоидных кристаллов на рисунке относительно элементов искусственного рельефа (канавок) — графоэпитаксии коллоидных кристаллов? (2 балла)

Типичное решение. А) В ГЦК решетке на каждый «атом» **A** приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты. Если одна четверть из этих пустот заполнена атомами **B**, то состав можно выразить брутто-формулой A_2V или $AB_{0,5}$.

Б) Наночастица **B** должна полностью помещаться в тетраэдрической пустоте. Рассмотрим в заполненной тетраэдрической пустоте треу-



«Графоэпитаксия» коллоидных кристаллов, образуемых квантовыми точками селенида кадмия

гольник **ABA**: стороны **AB** равны сумме радиусов **A** и $B(R+r)$; сторона **AA** равна 2 радиусам $A(2R)$; угол **ABA** равен $109^\circ 28'$, тогда угол **BAА** равен $(180 - 109,46)/2 = 35,27$. $\cos(35,27) = R/R+r$; $0,816r = 0,184R$; $r/R = 0,22$. Более подробное альтернативное объяснение: наночастицы типа **A** максимально приближены друг к другу, т. к. это плотноупакованная структура, а наночастицы типа **B** равноудалены от наночастиц типа **A**, составляющих тетрапору. Рассмотрим сечение основания тетраэдра. Центры трех сферических частиц **A** составляют равносторонний треугольник, в центре которого находится проекция центра частицы **B**. Пусть радиус наночастицы **A** равен a , тогда сторона равностороннего треугольника равняется $2a$, а расстояние от центра частицы **A** до проекции центра частицы **B** равно $a/\cos 30^\circ$ и составляет $2a/(3^{1/2})$. Рассмотрим сечение в плоскости, проходящей через одно ребро тетраэдра и центры соседних граней. Ребро тетраэдра равно $2a$, так как сферические частицы **A** касаются друг друга именно в середине ребер, а длины двух других сторон треугольника равны $a \cdot 3^{1/2}$ (расстояние от центра частицы **A** до проекции центра частицы **B** составляет $2/3$ от длины стороны треугольника, т. к. центр частицы **B** (обозначим S) — центр тяжести треугольника в основании тетраэдра, в котором медианы пересекаются в отношении 2:1, считая от вершины). Найдём медиану тетраэдра $AS = 2 \cdot (2^{1/3}/3) \cdot a$. Медианы в тетраэдре пересекаются в одной точке и делятся в отношении 3:1, считая от вершины. Тогда сумма радиусов $a + b = 3/4 AS$, $a + b = (3^{1/3}/2) \cdot a$, $b = a((\text{корень куб. } 3/2) - 1) = 0,22a$, то есть оптимальное соотношение между диаметрами составляет $d_B:d_A = 0,22:1$.

В) Преимущественная ориентация граней коллоидных кристаллов связана с преимущественной ориентацией осей элементарной ячейки решетки относительно канавок рельефа. Пред-

ложим возможный механизм, объясняющий причины этого явления. Из теории кинетики роста кристаллов известно, что при малых степенях пересыщения скорость-лимитирующим процессом является образование затравки — кристалла наименьшего размера, с равной вероятностью способного к дальнейшему росту или распаду на составляющие его частицы. Данный процесс можно рассматривать как энергетический барьер на пути образования кристалла. Также известно, что образование затравок меньшей размерности более выгодно, т. е. энергетический барьер на пути гетерогенного образования одномерного зародыша меньше такового для гетерогенного образования двумерного зародыша, который, в свою очередь, меньше барьера гомогенного образования трехмерной затравки. Следовательно, первичным процессом образования кристалла будет процесс выстраивания одномерной цепочки квантовых точек вдоль границы стенки и дна канавки. Данная цепочка является зародышем для роста двумерного кристалла на поверхности подложки, построенного по принципу слоя ПШУ. Одновременно с ростом двумерного кристалла на его границе со стенкой канавки начинается процесс роста второго слоя частиц. Результатом данного процесса является ориентация оси симметрии ячейки второго порядка параллельно стенке канавки и оси симметрии ячейки третьего порядка перпендикулярно поверхности. К другим причинам графоэпитаксии относятся: различного рода эффекты смачивания, распределения поверхностного натяжения, мениска, перераспределение компонентов (в случае нескольких сортов наночастиц), капиллярные явления, возникновение дополнительных напряжений при кристаллизации, взаимодействие с внешними полями (например, плотность-гравитационное поле; поляризация-электрическое поле).

4. «Дендримеры — искусственные фотоантенны» (максимум 10 баллов, задание для всех, автор проф. В. В. Еремин, Химфак МГУ)

Помните ли вы, чем грозили ужасные, зловредные семена баобабов планете Маленького Принца из сказки Антуана де Сент-Экзюпери? Один лентяй на своей планете не выполол вовремя всего три кустика баобабов и... согласно сказке, из этих кустиков выросли огромные деревья, которые завладели всей планетой и разорвали ее. Дендримеры, конечно же, не столь ужасны, и даже полезны, хотя само слово «дендример» и происходит от греческого: «dendron» — дерево. Дендримеры относятся к классу полимерных соединений, молекулы которых имеют большое число разветвлений. При их получении с каждым элементарным актом роста молекулы количество разветвлений увеличивается. В результате, с увеличением молекулярной мас-



Баобабы, разрывающие корнями небольшую планету (сказочн.)

сы таких соединений изменяются форма и жесткость молекул, что, как правило, сопровождается изменением физико-химических свойств дендримеров, таких как характеристическая вязкость, растворимость, плотность и др.

Одни из наиболее эффективных природных наноструктур — светособирающие фотоантенны, которые играют ключевую роль на ранних стадиях фотосинтеза. Антенны состоят из нескольких десятков пигментов порфиринового типа, находящихся в белковом окружении. При поглощении света антенна переходит в возбужденное состояние и направляет полученную энергию к реакционному центру фотосинтеза, где она используется для последующих окислительно-восстановительных реакций.

В искусственных фотосинтетических устройствах роль фотоантенн играют супермолекулы-дендримеры, имеющие иерархическую структуру. Рассмотрим один из классов дендримеров. Молекулы этого класса состоят из одного реакционного центра (РЦ) и некоторого количества пигментов, причем РЦ соединен с двумя пигментами, а каждый пигмент (кроме внешних) — с тремя соседями.

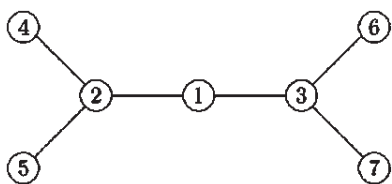
1. Сколько пигментов включает дендример n -го поколения? (2 балла)

2. Будем считать, что при поглощении света с равной вероятностью возбуждается любой из пигментов, а миграция энергии происходит только в сторону РЦ по кратчайшему пути, причем время миграции между любыми двумя элементами структуры — одно и то же, обозначим его символом t . Рассчитайте среднее время, за

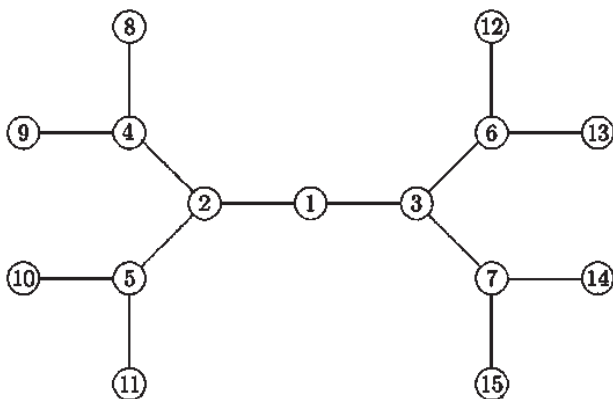
которое возбуждение дойдет до РЦ в дендримере n -го поколения. (2 балла)

3. При миграции энергии от пигментов к РЦ часть энергии теряется. Эффективность фотоантенны определяется долей энергии, дошедшей от исходного возбужденного пигмента до РЦ. Пусть доля энергии, которая передается на каждом шаге, равна p ($p \leq 1$). Рассчитайте среднюю эффективность дендримера n -го поколения, считая, что все маршруты миграции энергии равновероятны. (2 балла)

4. Пусть пигменты — это бензольные кольца, соединенные тройной связью. Сколько поколений пигментов уместятся в супермолекуле диаметром 10 нм, если диаметр РЦ составля-



Дендример 2-го поколения: 1 — реакционный центр



Дендример 3-го поколения: 1 — реакционный центр

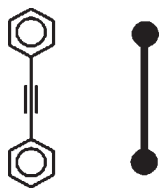


Схема строения «пигмента»

ет 4 нм (размерами РЦ пренебрегаем)? Каково среднее время возбуждения РЦ в такой молекуле, если $t = 5$ пс? Чему равна эффективность такого дендримера, если $p = 0,95$? (4 балла)

Авторское решение

1. n -е поколение — 2^n пигментов.

2. Время по пути от пигмента m -ого поколения равно mt . Среднее время по всем пигментам (n поколений):

$$\langle t \rangle = \frac{\sum_{m=1}^n mt 2^m}{\sum_{m=1}^n 2^m} = \frac{2^n (n-1) - 1}{2^n - 1} t.$$

При больших n , $\langle t \rangle \rightarrow (n-1)t$.

3. На маршруте длиной mt (от пигмента m -ого поколения до РЦ) доля переданной РЦ энергии составляет p^m , число таких маршрутов равно числу пигментов, то есть 2^m . Средняя доля энергии, дошедшей до РЦ:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{m=1}^n p^m 2^m}{\sum_{m=1}^n 2^m} = \frac{(2p)^{n+1} - 2p}{(2p-1)(2^{n+1} - 2)} = \frac{p}{2p-1} \frac{(2p)^n - 1}{2^n - 1}.$$

С увеличением размера молекул дендримеров скорость и эффективность передачи энергии уменьшаются.

4. Расстояние между центрами бензольных колец составляет:

$$r = 2 \cdot 0,140 + 2 \cdot 0,154 + 0,120 = 0,708 \text{ нм}$$

(0,140 нм — радиус бензольного кольца, 0,154 нм — длина одинарной, 0,120 нм — длина тройной связи). За два поколения расстояние между РЦ и граничным пигментом увеличивается на $1,5r$, то есть на 1 нм. На расстоянии $(10-4)/2 = 3$ нм уместятся 3 пары, то есть 6 поколений пигментов.

Среднее время переноса:

$$\langle t \rangle = \frac{2^6 (6-1) - 1}{2^6 - 1} \cdot 5 = 25 \text{ пс.}$$

Средняя эффективность:

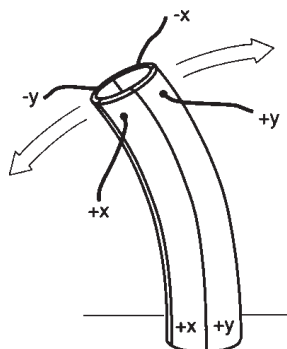
$$\langle E \rangle = \frac{0,95}{2 \cdot 0,95 - 1} \frac{(2 \cdot 0,95)^6 - 1}{2^6 - 1} = 0,77.$$

5. «Сердце атомно-силового микроскопа»

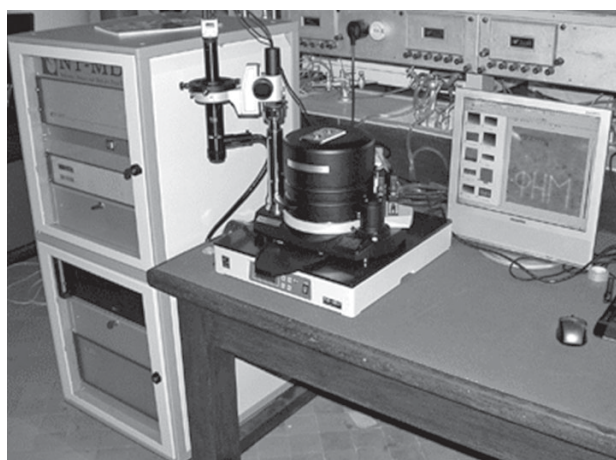
(максимум 10 баллов, студенческий уровень, автор проф. Е. А. Гудилин, Химфак-ФНМ МГУ)

Альфа-кварц — самый известный пьезоэлектрик, в котором прикладываемое напряжение вдоль определенных граней кристалла вызывает его направленную деформацию. Это явление лежит в основе работы пошаговых двигателей, кварцевых резонаторов и пр. Однако при использовании поликристаллического материала (керамики), полученного из кварца, суммарное перемещение будет равно нулю, так как при случайной ориентации кристаллитов суммарный вектор, складывающийся из отдельных хаотических векторов перемещений, будет ничтожно мал. Титанат бария — тоже пьезоэлектрик, однако, керамическая трубка из твердых растворов на основе BaTiO_3 может служить сердцевиной пьезодвигателя зонда. Опишите кристаллическую структуру альфа-кварца и титаната бария (1 балл). В чем принципиальная разница между этими материалами (1 балл)? Как именно нужно «обработать» керамический титанат бария, чтобы керамическая деталь смогла работать в самом сердце атомно-силового микроско-

па (5 баллов)? В чем причина так называемого «крипа» при получении АСМ изображений (3 балла)?



Схематическое изображение пьезотрубки



Сканирующий зондовый микроскоп NT-MDT NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия)

Решение

α -кварц (α - SiO_2) образует каркасную кристаллическую структуру с гексагональной элементарной ячейкой, обладающую параметрами: $a = 4,91 \text{ \AA}$, $c = 5,40 \text{ \AA}$, $Z = 3$ (SiO_2), $V = 113 \text{ \AA}^3$. (пространственная группа $P3_121$). Основным мотивом заполнения являются тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, каждый атом О одновременно является вершиной двух тетраэдров (рис. 1, вид структуры правовращающего α -кварца вдоль оси z). В структуре α -кварца можно выделить несколько уровней структурной организации. Тройки тетраэдров образуют однократные спирали, параллельные оси z (рис. 2). На более высоком уровне организации каждый тетраэдр участвует в образовании двух трехкратных и двух шестикратных спиралей, обладающих противоположной закрученностью (рис. 3). Спирали образуют каналы в структуре кварца, сама структура (рис. 4) обуславливает наличие двух энантиомерных модификаций: право- и левовращающей. α -кварц — пьезоэлектрик.

Титанат бария (BaTiO_3) имеет пять полиморфных модификаций: ромбоэдрическую, ромбическую, тетрагональную, кубическую и гек-

сагональную. При обычных условиях стабильной является тетрагональная структура ($a = 3,99 \text{ \AA}$, $c = 4,04 \text{ \AA}$, $V = 64,4 \text{ \AA}^3$, пространственная группа $P4mm$), имеющая искаженную структуру перовскита (рис. 5). Атом Тi может смещаться внутри кислородных октаэдров на огромные величины $\sim 0,13 \text{ \AA}$. Титанат бария — (многоосный) сегнетоэлектрик, то есть может «разбиваться» при определенных условиях (ниже температуры Кюри) на сегнетоэлектрические домены, в результате чего возникающая спонтанная поляризация не приводит к возникновению макроскопически разделенных зарядов. В зависимости от того, какая из кристаллических модификаций охлаждена ниже температуры Кюри, возникшие домены симметрично располагаются по принципу «голова к хвосту» так, чтобы «замкнуть», скомпенсировать электрическое поле. Неискаженная кубическая модификация титаната бария, имеющая центр инверсии, не является сегнетоэлектриком. Сегнетоэлектрики являются подклассом пьезоэлектриков, то есть далеко не все пьезоэлектрики могут одновременно быть и сегнетоэлектриками, однако все сегнетоэлектрики — это пьезоэлектрики.

Пьезоэлектрический эффект — явление возникновения электростатических зарядов под действием механических напряжений, причем величина этих зарядов обычно пропорциональна механическому напряжению и меняет знак вместе с ним, исчезая при его снятии. Наряду с прямым существует обратный пьезоэлектрический эффект, заключающийся в возникновении механических деформаций материала под действием приложенного к нему электрического поля, причем величина механической деформации пропорциональна напряженности электрического поля. Пьезоэлектрический эффект проявляется только в том случае, когда упругая деформация кристалла сопровождается изменением взаимного положения структурных элементов элементарной ячейки кристалла, вызывая в силу такого перемещения возникновение дипольных моментов и затем макроскопической электрической поляризации. В структурах, имеющих центр симметрии, деформация не может нарушить внутреннее равновесие кристаллической решетки, и следовательно, пьезоэлектрическими свойствами обладают только материалы, в кристаллической ячейке которых отсутствует центр симметрии. Отсутствие центра симметрии является необходимым, но недостаточным условием существования пьезоэлектрического эффекта. Пьезоэлектрические эффекты не могут наблюдаться в твердых порошкообразных материалах, так как частицы порошка имеют случайную ориентацию. Именно по этой причине поликристаллический кварц не обладает свойствами пьезоэлектрика.

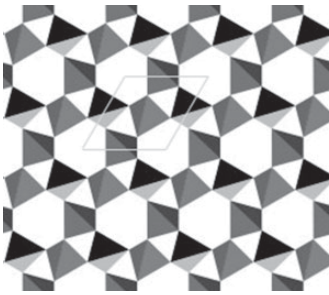


Рис. 1. Вид структуры правовращающего α -кварца вдоль оси z



Рис. 2. Строение единичной спирали в структуре α -кварца

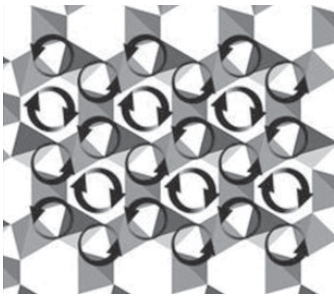


Рис. 3. Вид структуры правовращающего α -кварца вдоль оси z , стрелками показано направление закручивания тройных и шестикратных спиралей

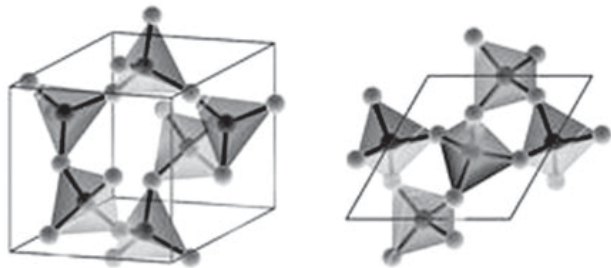


Рис. 4. Элементарная ячейка правовращающего α -кварца

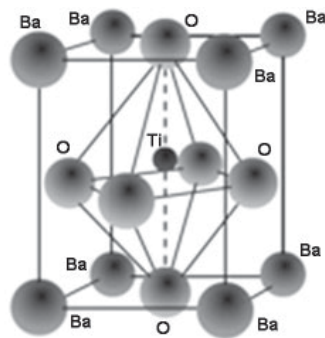


Рис. 5. Элементарная ячейка тетрагонального титаната бария

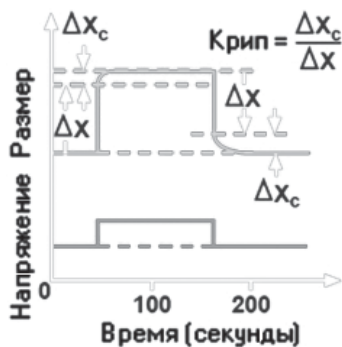


Рис. 6. Крип-эффект — явление запаздывания реакции (изменении размеров) на изменение величины управляющего электрического поля

По тем же самым причинам поликристаллический титанат бария без специальной обработки также не может работать в качестве пьезоэлектрика. Однако различие между титанатом бария и α -кварцем заключается в том, что первый является сегнетоэлектриком (и поэтому и пьезоэлектриком тоже), а последний — не сегнетоэлектрик, а «только» пьезоэлектрик. Рассмотрим подробнее процесс спонтанной поляризации титаната бария. Маленький Ti^{4+} в кислородных октаэдрах имеет некоторую «свободу» перемещения в кислородном октаэдре путем проскока через метастабильное симметричное положение в центре октаэдра в равновесное положение «вверху» или «внизу» искаженного октаэдра (бистабильная система). При достаточно высоких температурах тепловая энергия иона титана достаточна для того, чтобы он непрерывно мигрировал внутри кислородного октаэдра, поочередно приближаясь то к одному, то к другому концу октаэдра. Усредненное положение иона титана находится в центре октаэдра, поэтому элементарная ячейка является симметричной — кубической.

Понижение температуры ведет к снижению тепловой энергии колебаний титана, и ниже температуры Кюри он локализуется ближе к одному из концов кислородного октаэдра. В результате элементарная ячейка приобретает дипольный момент. Тем не менее, макроскопически материал не становится однородно поляризованным, а состоит из доменов — областей с различными направлениями спонтанной поляризации. Таким образом, при отсутствии внешних воздействий суммарный электрический дипольный момент образца в целом практически равен нулю.

Для того, чтобы поликристаллический образец титаната бария приобрел свойства пьезоэлектрика, его необходимо поместить в сильное внешнее электрическое поле. Во внешнем электрическом поле домены, направление поляризации которых совпадает с направлением поля, имеют более низкую энергию. Происходит процесс смещения доменных границ, домены, поляризованные по полю, растут за счет доменов, поляризованных против поля: микросталл $BaTiO_3$ целиком поляризуется по полю и становится однодоменным. Если говорить точнее, они получают так называемую сегнетоэлектрическую текстуру, сохраняющуюся частично после снятия поля, поскольку для титаната бария достаточно велика остаточная поляризация, а для того, чтобы образец вновь приобрел равное количество противоположно направленных доменов, необходимо приложить «разъэлектризующее» поле, равное величине так называемой коэрцитивной силы (сегнетоэлектрики характеризуются гистерезисом поляризации, поскольку для «переэлектризации» доменов необходи-

мо совершить работу за счет внешних сил). Для ускорения процесса создания пьезоэлектрической текстуры его проводят следующим образом: нагревают керамическую пьезотрубку выше температуры Кюри, помещают в сильное внешнее электрическое поле (около 3 кВ/см), а затем медленно охлаждают.

Крип-эффект (от англ. creep — ползти, медленно продвигаться) заключается в запаздывании реакции (изменении размеров) на изменение величины управляющего электрического поля. На рис. 6 схематически показаны приложенное напряжение и размер пьезоэлектрика в зависимости от времени. Из рисунка видно, что изменение напряженности электрического поля характеризуется быстрым первичным изменением размеров образца, однако затем наступает фаза медленного изменения его размера. Крип всегда наблюдается в направлении, совпадающем с направлением основного изменения размера. Типичные величины крипа варьируются от 1 до 20 % с характерными временами релаксации 10–100 с. Возможное объяснение крип-эффекта заключается в том, что реальный пьезоэлектрик всегда частично деполаризован — имеется небольшая часть доменов с поляризацией против поля. Переход $-180^\circ \rightarrow +180^\circ$ происходит через энергетически невыгодную 90° поляризацию, приводя к запаздыванию отклика пьезо-керамики.

Основано на решении победителя Интернет-олимпиады по данной номинации (асп. МГУ Е. Г. Евтушенко).

Примечания к задаче 5

Указанные ниже иллюстрации не требовались в качестве обязательной части решения, тем не менее, они приводятся здесь для того, чтобы более детально ознакомить с существом обсуждаемого вопроса.

Поляризация сегнетоэлектриков — особый тип поляризации (формирование доменов). Приложение поля вызывает рост доменов, ориентированных по полю, макрополяризацию, то есть поляризацию всего образца. Разбиение на домены происходит за счет понижения энергии всей

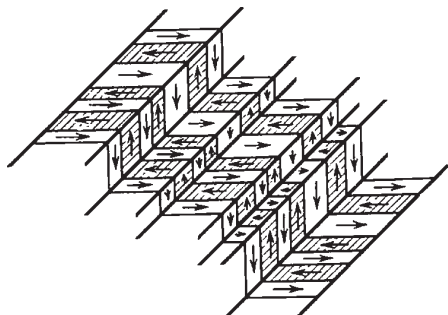
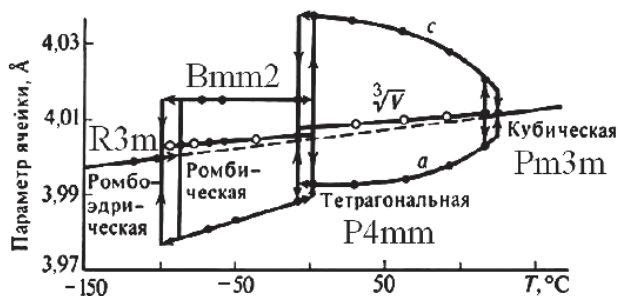
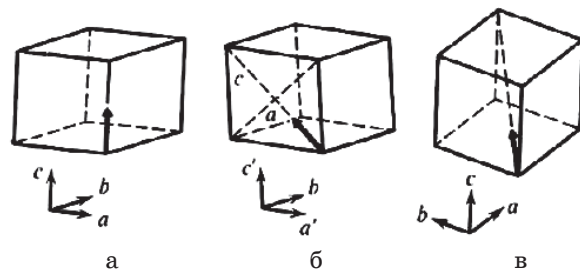
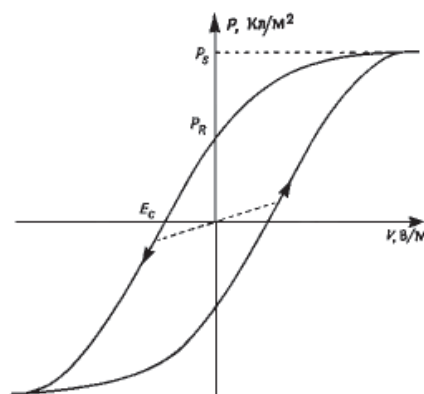


Схема строения одной из возможных доменных структур в титанате бария (видна в оптическом микроскопе в поляризованном свете в виде «двойников»)



Кристаллические модификации, сегнетоэлектрические переходы и направления спонтанной поляризации в титанате бария как многоосном сегнетоэлектрике: а — тетрагональная модификация, поляризация вдоль одной из осей, ребер элементарной ячейке, б — ромбическая модификация, поляризация вдоль диагонали грани, в — ромбоэдрическая модификация, поляризация вдоль объемной диагонали)



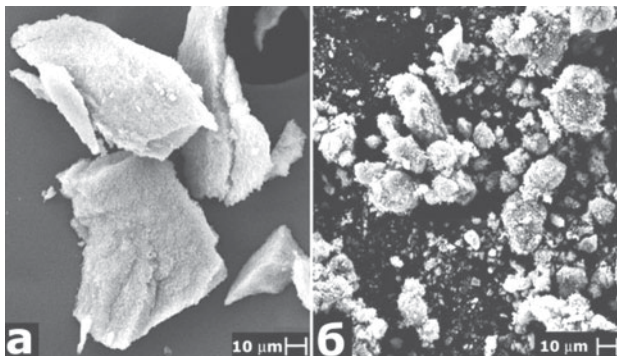
P_s — поляризация насыщения, P_R — остаточная поляризация (после снятия поля), E_c — коэрцитивная сила («стирание» остаточной поляризации)

системы в целом при «внутреннем» замыкании поля за счет возникновения противоположно ориентированных доменов, в стенках доменов запасается в основном упругая энергия.

6. «Лунный воздух» (максимум 10 баллов, задание для тех, кто знает основы химии, авторы проф. Е. А. Гудилин, проф. Б. Р. Чурагулов, дополнительные вопросы — акад. Ю. Д. Третьяков, Химфак-ФНМ МГУ)

Аэрогели — удивительный класс нанопористых материалов, которые на 99 % состоят из воздуха (99 % пористости, соответствует площадь поверхности до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, плотность около $0,05 \text{ г}/\text{см}^3$). Они очень красивы внешне —

похожи на «лунный камень». Традиционным способом получения аэрогелей является использование приема так называемой сверхкритической сушки. В чем сущность и практическая значимость этого приема (2 балла)? Как с помощью сверхкритической сушки получить аэрогели SiO_2 , BaTiO_3 , V_2O_5 (3 балла)? Для чего можно использовать полученные материалы (2 балла)? Почему такие материалы на ощупь кажутся «горячими»? (1 балл) В чем отличие структуры аэрогелей от структуры «обычных» гелей? (2 балла)



Внешний вид кусочков аэрогеля под электронным микроскопом (фото: Химический факультет МГУ)

Решение

Аэрогели, будучи внешне похожи на «лунный камень» из-за рассеяния света на микроскопических неоднородностях, являются одним из самых удивительных примеров неупорядоченных пористых материалов, размер пор в которых сопоставим с размером структурных полостей в гелях. Это весьма своеобразный материал с большим количеством потенциальных практических применений, который представляет собой фактически макроскопический (иногда говорят, что фрактальный) кластер, состоящий из жестко связанных наночастиц (обычно размером около 2–10 нм), при этом сам каркас занимает малую часть объема, и почти весь объем приходится на поры размером менее 100 нм (до 99 % пор). Первая часть названия «аэро» как раз и характеризует малую плотность аэрогелей. Уже первые образцы аэрогеля двуокиси кремния, полученные Самюэлем Кистлером в конце 1920-х гг. XX века, имели плотность всего 20 кг/м^3 . Для известных аэрогелей эта величина варьируется в пределах $1\text{--}150 \text{ кг/м}^3$. Несмотря на это, в целом аэрогель весьма прочный материал — образец аэрогеля может выдержать нагрузку в 2000 раз больше собственного веса.

Аэрогели известны уже давно, однако интерес к ним сильно повысился в последнее время в связи с отличными перспективами практических применений. Так, будучи высокопористым веществом с большой площадью поверхности (достигающей часто $1000 \text{ м}^2/\text{г}$), аэрогели могут быть использованы в качестве катализаторов

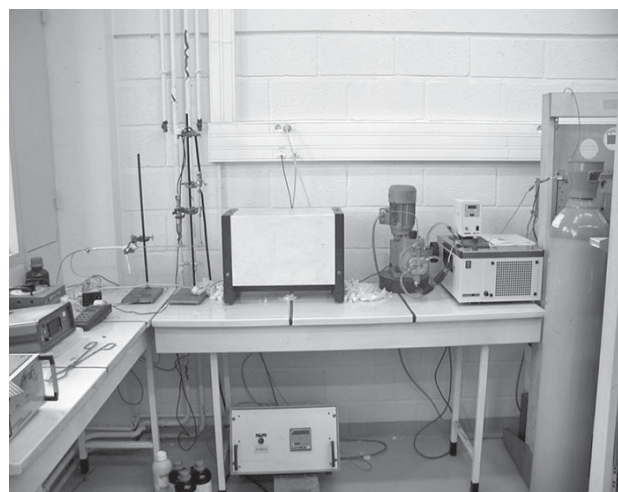
(носителей катализаторов) в тонкой химической технологии. Кроме того, большая внутренняя емкость аэрогеля может быть использована для хранения различных газов и жидкостей. Основная часть получаемого аэрогеля двуокиси кремния используется в качестве материала в черенковских детекторах. Например, детектор на ускорителе DESY (Гамбург) включает в себя 1700 л аэрогеля двуокиси кремния. Из-за очень низкой теплопроводности аэрогеля, которая сравнима с теплопроводностью газа, его можно использовать в качестве высокоэффективного изолятора. В силу своей структуры аэрогель характеризуется низким модулем Юнга и малой скоростью распространения звука в нем, которая даже ниже скорости звука в газах. Это представляет интерес для различных акустических применений — в разработках линий задержки звука, звуконепроходимых и звукоотражающих перегородок и т. д. Аэрогели обладают низкими диэлектрическими константами, и использование их, например, в качестве изоляционных слоев в многослойных печатных платах позволяет значительно повысить быстродействие электроники. Благодаря большой суммарной площади пор аэрогеля на его основе можно изготавливать высокоэффективные фильтры и сорбенты различного назначения. Из некоторых типов аэрогелей можно делать несмачивающиеся полупрозрачные тигли для плавления металлических сплавов. Аэрогель оксида ванадия было предложено применять в качестве электронного материала в химических источниках тока, в том числе, в составе композитного материала с углеродными нанотрубками, с полипиролом. Есть попытки применения аэрогелей в фотокатализе (TiO_2). Аэрогель титаната бария интересен как материал с сегнетоэлектрическими свойствами, на его основе создан композитный материал с проводящим полимером.



Демонстрация низкой теплопроводности аэрогеля

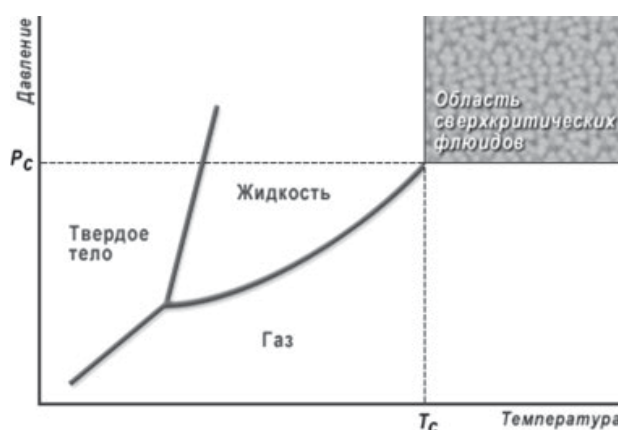
При обычном способе удаления растворителя из геля, представляющего собой трехмерный каркас из коллоидных частиц, заполненный растворителем, структура геля, как правило, разрушается. Это, в частности, происходит при нагревании, ведущем к испарению растворителя. Чтобы этого избежать, используют метод сверхкритической сушки, который основан на «неразрушающем» удалении растворителя из структуры геля при температуре, выше так называемой критической температуры (растворителя). Дело в том, что выше критической точки не существует различий между жидким и газообразным состоянием вещества. Поэтому метод сверхкритической сушки позволяет избежать процесса испарения растворителя с частиц геля, который разрушает систему пор геля.

Выделяют высокотемпературную и низкотемпературную сверхкритическую сушку. Удаление смешанного растворителя, например, вода – спирт, методом высокотемпературной сверхкритической сушки осуществляется при температуре около 250 °С и давлении 5–8 МПа. Этому процессу сопутствует процесс старения и деградации структуры геля. При низкотемпературной сверхкритической сушке исходный растворитель замещают (экстрагируют), например, на жидкую двуокись углерода. Нагревание под давлением 8 МПа до температуры выше критической точки CO₂ (это всего лишь 30–40 °С) приводит к переходу CO₂ в «текущее» состояние, и он легко покидает поры геля (то ли как газ, то ли как жидкость), так что при снятии внешнего давления в них оказывается только газ (остатки CO₂) — получается аэрогель, сохранивший каркас своего прародителя-геля. Коэффициент диффузии сверхкритического газа более чем в десять раз выше, чем у жидкости. Этот метод применяют и для неорганических, и даже для органических материалов с целью получения аэрогелей.



Установка для сверхкритической сушки
(кафедра неорганической химии, Химический факультет
МГУ им. М. В. Ломоносова)

Таким образом сверхкритический газ/жидкость может лучше, чем классический растворитель, проникать в экстрагируемый материал, поглощать и транспортировать его составляющие. Применение углекислого газа позволяет в щадящем режиме полностью отделять его от экстракта и материала-носителя в противовес классическим растворителям, выведение которых не всегда оказывается полным. Сверхкритические газы обладают высокой экстрагирующей способностью и, при соответствующих условиях, достаточной селективностью; простое изменение параметров давления и температуры как во время экстракции, так и при процессе отделения позволяет регулировать концентрацию веществ в экстракте.



Типичная диаграмма состояния растворителя с критической точкой

Наименование газа	Температура критической точки (°С)	Давление критической точки (атм)	Критическая плотность (г/см ³)
Трифторметан	25,9	46,9	0,52
Углекислый газ	31,0	72,9	0,47
Этан	32,2	48,2	0,2
Гексафторид серы	45,6	37,7	0,73
Пропилен	91,9	45,4	0,22
Пропан	96,8	42,4	0,22

Синтез аэрогелей осуществляют из гидрогелей, которые обычно получают по золь-гель технологии. Аэрогель SiO₂ можно получить высушиванием геля SiO₂·nH₂O, формирующегося при гидролизе тетраэтоксисилана или даже обычного силиката натрия. Эти гели имеют достаточно крупные поры, что делает их структуру стабильной в условиях сверхкритической сушки. Аэрогель состава BaTiO₃ может быть, например, получен золь-гель методом из коммерчески доступного алкоколята Ti(OC₄H₉)₄ и алкооксида бария после их контролируемого гидролиза. Синтез аэрогелей оксида ванадия осуществляется из гидрогеля V₂O₅·nH₂O, который обычно получают гидролизом алкоксидных прекурсоров состава VO(OR)₃, взаимодействием оксида вана-

дия (V) с перекисью водорода, кислотной «полимеризацией» метаванадата аммония, приводящей к формированию изополиванадиевых кислот и, в конечном итоге, геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

При соприкосновении с поверхностью кожи аэрогель, обладающий очень низкой теплопроводностью и очень малой площадью контакта с кожей, «обманывает» тактильные и температурные рецепторы, благодаря чему он воспринимается как «горячий» материал.

7. «Изысканные формы наномира» (максимум 10 баллов, студенческий уровень, автор проф. Е. А. Гудилин, дополнительные вопросы акад. Ю. Д. Третьяков)

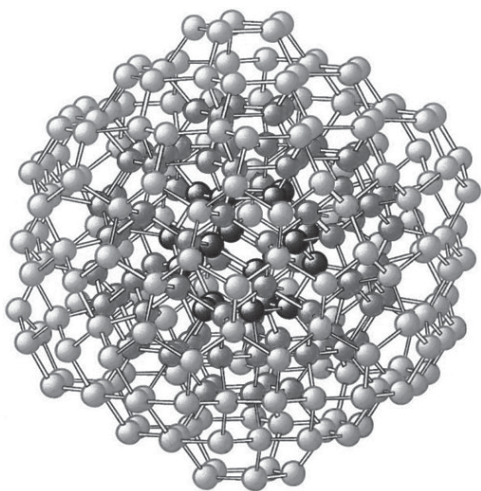
Кубическая структура алмаза (одного из самых твердых веществ в мире, твердость 10 по шкале Мооса) — один из самых известных структурных типов. Тем не менее оказывается, что при переходе к «наноалмазу» атомы углерода с легкостью изменяют своей обычной упаковке, в результате чего наночастицы приобретают икосаэдрическую форму.

• Опишите, как устроена кристаллическая решетка алмаза в объемном состоянии? (1 балл)

• Опишите, как может быть устроена «кристаллическая решетка» икосаэдрического наноалмаза. (2 балла)

• Какая из решеток стабильнее и почему? (3 балла)

• Как изменятся химические, механические и электрофизические свойства наноалмаза по сравнению с объемным кристаллом? (4 балла)



Строение нанокластера (из работ академика РАН В. Я. Шевченко)

Решение участников

Алмаз образует гранцентрированную кубическую решетку. Параметр ячейки: $a = 3,56 \text{ \AA}$, $Z = 4 (C)$, $V = 45,1 \text{ \AA}^3$. Пространственная группа $Fd\bar{3}m$. Элементарная ячейка кристаллической

решетки алмаза (рис. 1) представляет собой гранцентрированный куб, в котором в четырех секторах, расположенных в шахматном порядке, находятся атомы углерода. Иначе алмазную структуру можно представить как две кубических гранцентрированных решетки, смещенных друг относительно друга по главной диагонали куба на четверть ее длины. В результате возникает структура, в которой каждый атом углерода окружен по тетраэдру четырьмя соседями. Отметим одну важную особенность структуры алмаза. Если повернуть структуру алмаза таким образом, чтобы одна из осей третьего порядка приняла вертикальное положение (рис. 2), можно заметить сходство строения алмаза и графитового слоя (но не структуры графита в целом, так как в его структуре графитовые слои сдвинуты друг относительно друга). Алмазные «слои» складчатые, связи углерод – углерод между слоями имеют ту же длину ($1,54 \text{ \AA}$), что и внутри слоев. Графитовые же слои — плоские, и расстояние между слоями больше, чем длина связи углерод – углерод внутри слоя.

Имеющий икосаэдрическую симметрию кластер наноалмаза можно представить как набор оболочек (естественно, между оболочками имеются связи углерод – углерод той же длины $1,54 \text{ \AA}$). Стоит отметить, что для образования выпуклой замкнутой структуры, состоящей из пяти- и шестиугольников, количество пятиугольников должно равняться точно 12, следовательно, простейшей оболочкой является додекаэдр. Общая формула для количества атомов в таких оболочках $C(k) = 20 \cdot k^2$ (20, 80, 180, 320, 500, ...), общее количество атомов в нанокластере $20 \cdot k \cdot (k + 1) \cdot (2k + 1) / 6$ (20, 100, 280, 600, 1100, ...). Экспериментальные данные рассеяния электронов и рентгеновских лучей на икосаэдрических кластерах наноалмаза показывают, что они всегда имеют внешнюю фуллереноподобную оболочку (точнее, переходную между алмазоподобной с гибридизацией орбиталей sp^3 и фуллереноподобной с гибридизацией sp^2) толщиной 2–3 слоя. Это происходит из-за энергетической невыгодности существования неспаренных электронов в sp^3 -гибридизации. Поэтому без разрыва каких-либо связей внутри слоя происходит переход нескольких внешних слоев в фуллереноподобную конфигурацию. Взаимная топологическая эквивалентность алмазоподобных и фуллереноподобных оболочек пояснена на рис. 3.

Наночастицы (и наноалмаз в том числе) являются неравновесным состоянием вещества. Если говорить о структурных особенностях, то более стабильной является структура обычного алмаза. Во-первых, на поверхности алмазных нанокластеров существуют нескомпенсированные, оборванные связи (данный вклад несколько ослаблен за счет образования внешних фуллереноподобных оболочек), во-вторых, структура

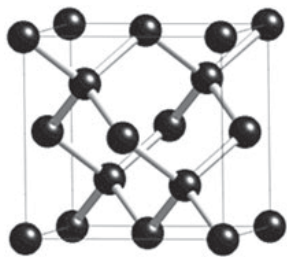


Рис. 1. Элементарная ячейка алмаза

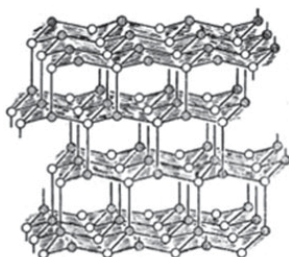


Рис. 2. Вид структуры алмаза перпендикулярно оси третьего порядка

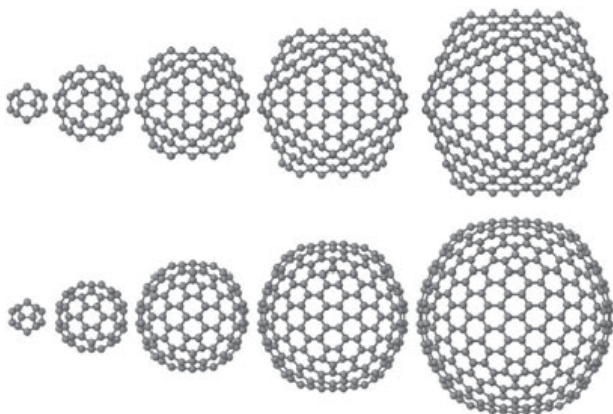


Рис. 3. Топологическая эквивалентность алмазоподобных и фуллереноподобных оболочек

содержит пятичленные плоские кольца, образование которых связано с возникновением существенных торсионных и валентных напряжений в структуре.

Поскольку для частицы размером, например, ~4 нм (средний размер алмазных нанокластеров) доля атомов, находящихся на поверхности, составляет более 15 %, то состояние поверхности существенно сказывается на свойствах такого кластера. А поскольку структура поверхности сильно зависит от способа получения, то нанокластеры, полученные различными способами, могут иметь разные свойства. Общей чертой всех наноалмазов является тенденция к агрегации. Стоит ожидать, что материал, состоящий из частиц наноалмаза, будет химически активен, возможно, химическое поведение будет сходно с полиароматическими соединениями.

Кажущаяся величина твердости наноалмазов зависит от величины приложенной силы. Поскольку верхние слои наноалмаза фуллереноподобны, то при малой силе твердость такого материала будет значительно ниже твердости нормального алмаза за счет того, что при приложении небольшой внешней силы будут деформироваться внешние оболочки. Более того, наноалмазом не получится «поцарапать» какую-либо поверхность при малых силах, наоборот, внешние рыхлые оболочки придают таким наночастицам свойства смазки. Если же прикладываемая сила будет велика, то внешние обо-

лочки полностью деформируются и выше некоторого предела дальнейшая деформируемость материала резко уменьшится, сравниваясь с таковой для обычного алмаза. В результате ультрадисперсные алмазы могут использоваться, как ни странно, в качестве компонентов смазок. Наноалмаз является также полупроводником с большой шириной запрещенной зоны. Как и другие наноструктурированные углеродные материалы, частицы наноалмаза, нанесенные на поверхность вольфрама, могут быть использованы в качестве полевого электронного эмиттера (field electron emitter), работающего при низких напряжениях (порядка 200 В) и относительно низком вакууме. Ультрадисперсные алмазы могут использоваться в гальванических покрытиях, для модифицирования пластмасс, в качестве специального класса сорбентов, для векторной доставки лекарств.

8. «Платинированная углеродная бумага» (максимум 15 баллов, студенческий уровень, автор к. х. н. О. А. Брылев, оформление проф. Е. А. Гудилин)

Для создания каталитического слоя низкотемпературного топливного элемента обычно используют газопроницаемую углеродную бумагу, состоящую из углеродных волокон, на которую нанесены наночастицы платины. Предположим, что платину наносили электроосаждением из электролита состава $0,1 \text{ M HClO}_4 + 2 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6$ (площадь электрода $A_g = 1 \text{ cm}^2$, потенциал $0,1 \text{ В}$ относительно стандартного водородного электрода) в течение $t = 4 \text{ мин}$.

1. Рассчитайте удельную массу осажденного металла (W , в мкг на 1 cm^2 подложки), если средняя сила тока I при электролизе составила $0,09 \text{ mA}$ (2 балла).

2. Реальная поверхность полученного платинового покрытия A_p , определенная электрохимически, составила $1,9 \text{ cm}^2$. Рассчитайте его удельную поверхность S ($\text{m}^2/\text{г}$) (1 балл).

3. Предполагая, что частицы платины имеют сферическую форму и образуют монослой на подложке, рассчитайте их средний диаметр d (нм) и плотность N (cm^{-2}). (1 балл)

4. Крайне важной характеристикой каталитической активности является отношение активной поверхности катализатора A_p к занимаемому им объему (cm^2/cm^3). Рассчитайте его: (а) для данного случая, (б) для монослоя атомов платины на поверхности подложки, (в) для платинового шара объемом 1 cm^3 . Как Вы считаете, почему именно электроосаждение широко применяется для получения покрытий металлов платиновой группы? (2 балла)

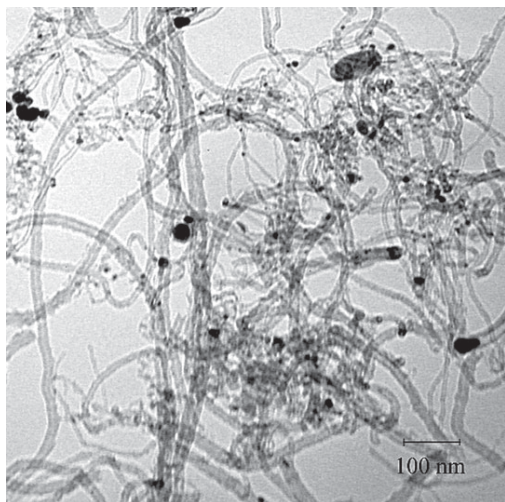
5. Для чего, помимо основного компонента H_2PtCl_6 , в электролите присутствует и HClO_4 ? (1 балл)



6. Как, на Ваш взгляд, изменится плотность частиц платины N при уменьшении потенциала электроосаждения? (1 балл)

7. Как на размере частиц платины d отразится увеличение концентрации H_2PtCl_6 в электролите (при отсутствии перемешивания во время электроосаждения)? (1 балл)

8. Зачем «углеродную бумагу» для каталитического слоя топливных элементов платинируют? (1 балл). Предложите способы платинирования и напишите уравнения реакции (1 балл). Опишите детально с помощью химических реакций работу метанолевого топливного элемента — события, происходящие на различных границах раздела (частях топливного элемента) (4 балла).



«Нано»кластеры платины на углеродных волокнах по данным просвечивающей электронной микроскопии (фото Института проблем химической физики РАН, г. Черноголовка)

Авторское решение

1) Согласно первому закону электролиза Фарадея, масса вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна электрическому заряду, прошедшему через электролит: $m = I \cdot t \cdot M / n \cdot F = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ г} = 11 \text{ мкг}$. Удельная масса осажденной Pt $W = m / A_g = 11 \text{ мкг/см}^2$.

$$2) S = A_r / m = 17 \text{ м}^2/\text{г}.$$

3) Считая, что при переходе от объемного образца платины к наночастице плотность ее не изменится, суммарный объем осажденной платины $V_r = m / \rho = 5,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$. Для частицы диаметром d отношение объема к поверхности $V_1 / S_1 = (1/6 \cdot \pi \cdot d^3) / (\pi \cdot d^2) = d/6$. Для ансамбля одинаковых частиц $V_1 / S_1 = V_r / A_r = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 2,7 \text{ нм}$. Отсюда $d = 16 \text{ нм}$. Вычислим объем единичной наночастицы $V_1 = 2,2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$. Отсюда поверхностная плотность расположения осажденных частиц $N = V_r / (V_1 \cdot A_g) = 2,3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

4) Используем ранее выведенную формулу для сферических частиц $S/V = 6/d$.

$$а) S/V = 3,7 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{см}^2.$$

б) Рассмотрим слой атомов толщиной $2r = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Объем dV части слоя, ограниченного внешней поверхностью dS $dV = 2rdS$. Отношение $S/V = dS/dV = 1/2 \cdot r = 3,9 \cdot 10^7 \text{ см}^3/\text{см}^2$.

в) вычислим диаметр такой сферы: $d = (6 \cdot V/\pi)^{1/3} = 1,24 \text{ см}$. Отсюда $S/V = 4,8 \text{ см}^3/\text{см}^2$.

Применение метода электроосаждения для получения покрытий металлов платиновой группы основано на том, что их потенциал восстановления положителен и возможно осаждение металла без побочного выделения водорода (в отличие от многих более активных металлов). Кроме того, возможности данного метода подробно изучены, понятны механизмы процессов и возможные мешающие факторы. Таким образом, электрохимическое осаждение платины на твердых подложках является дешевым, простым и эффективным методом получения наночастиц. Основным параметром, «контролирующим» процесс, является потенциал восстановления. А в целом, можно получать наночастицы платины на углеродных подложках и иными методами, например, восстановлением водородом ацетилацетоната платины в метаноле, однако данный метод родился сравнительно недавно и пока «далек от совершенства».

5) В электролите для проведения электроосаждения платины необходимо поддерживать значение pH около 1 для предотвращения образования гидроксокомплексов платины (IV).

Ионы ClO_4^- слабо адсорбируются на центрах восстановления платины (в противоположность ионам Cl^-), вместе с тем, выполняя роль вспомогательного электролита, понижают скачок потенциала на внешней плоскости Гельмгольца (эффект Фрумкина), понижая перенапряжение восстановления ионов $[PtCl_6]^{2-}$. Таким образом, $HClO_4$, как и H_2SO_4 , используемые в качестве вспомогательного электролита, ускоряют реакцию электроосаждения платины на углеродных подложках.

6) Изучение процессов электроосаждения металлов на поверхностях с низкой поверхностной энергией методами SEM и AFM показывает, что на ранних стадиях они протекают по модели Волмера-Вебера, то есть модели островкового роста. В данной модели предполагается, что на поверхности существует фиксированное число равноценных сайтов нуклеации, количество растущих затравок достигает насыщения во времени по экспоненциальному закону:

$$N(t) = N_0 \cdot [1 - \exp(-At)],$$

где N_0 — поверхностная плотность доступных сайтов нуклеации, A — константа скорости нуклеации.

Согласно модели зародышеобразования, предложенной Scharifker & Hills, зародышеобразование в процессе электрохимического осаждения металлов может происходить в двух ре-

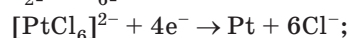
жихах: быстрое зародышеобразование, когда $N(t) \approx N_0(A \cdot t \gg 1)$, или прогрессирующее, когда N развивается во времени. Из экспериментов по электроосаждению платины из растворов $H_2[PtCl_6]$, содержащих или не содержащих $HClO_4$ в качестве сопутствующего электролита, известно, что при положительных потенциалах процесс нуклеации идет по прогрессирующему механизму, при переходе в отрицательные потенциалы — по быстрому, следовательно, при понижении потенциала перенапряжения за одно и то же фиксированное время будет образовываться большее количество затравок.

7) Поскольку при положительных потенциалах скорость процесса лимитируется скоростью электровосстановления, а не диффузии, увеличение концентрации $H_2[PtCl_6]$ существенно не изменит размер получаемых наночастиц.

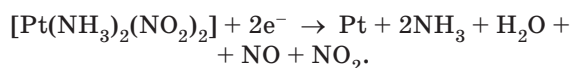
8) Поясним принцип работы прямого метанольного топливного элемента. Он состоит из двух разделенных мембраной частей. В одной из них происходит электрохимическая реакция окисления метанола: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$. Ионы водорода диффундируют через ионопроницаемую мембрану во вторую часть, где происходит электрохимическое восстановление кислорода (из воздуха): $1,5O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$. Электроны от анода к катоду транспортируются через внешнюю цепь, выполняя требуемую работу при замыкании цепи. Общая реакция для топливного элемента: $CH_3OH + 1,5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$.

«Углеродную бумагу» платинируют, поскольку платина является катализатором обеих протекающих полуреакций. Платину на поверхность углеродной бумаги можно наносить как электрохимически, так и обычными химическими методами. При этом в обоих способах возможно использовать целый спектр соединений платины в качестве прекурсоров. Электрохимические методики:

- уже упомянутое в задаче электровосстановление $H_2[PtCl_6]$:

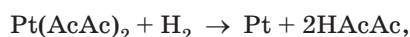


- электровосстановление цис-динитродиминокомплекса платины (II) $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ в электролите, содержащем нитрат натрия, нитрит аммония и аммиак:



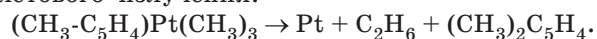
Химические методики:

- восстановление ацетилацетоната платины (II) водородом в метаноле:



где $AcAc = CH_3-CO-CH_2-CHO^-CH_3$;

- фотохимическое разложение органических комплексов платины под действием ультрафиолетового излучения:



9. «Краткость — сестра таланта». За и против нанотехнологий (максимум 20 баллов, задание для всех творчески настроенных участников, автор тем проф. Е. А. Гудилин, подборка эссе — по рекомендациям демократического большинства членов жюри, комментарии — Е. А. Гудилин).

На сайте Нанометр (www.nanometer.ru) порой разворачивались горячие дискуссии по поводу опубликованных заметок. Теперь у Вас есть шанс поспорить не только со своими оппонентами, но и с самим собой. Наши предки считали, что тот мудрец, кто сможет дважды доказать, что белое — это черное, а черное — это белое. Представьте на мгновение, что перед Вами — совершенно неподготовленный человек. Докажите ему важность (научную, практическую, социальную или любую другую) одной из тем, которые приведены ниже. А потом убедительно опровергните свое же собственное мнение. На это своеобразное эссе у Вас не больше 4000 знаков (считая пробелы и знаки препинания). Факты приветствуются, для ссылок на любые источники (книги, журналы, сайты) отводится не больше одной страницы текста, которая не входит в зачет. По этой задаче назначена отдельная премия за лучшее эссе!

Тема на выбор:

- 1) «Эта музыка будет вечной, если я заменю батарейки» (наноэнергетика и наноионика);
- 2) «Труба зовет» (углеродные и неуглеродные нанотрубки);
- 3) «Точка, точка, запятая...» (получение и использование квантовых точек);
- 4) «Ау, Демоны Максвелла!» (нанороботы и наномедицина);
- 5) «Атом — это сила!» (атомно-силовая микроскопия);
- 6) «Гремучий газ» (водородная энергетика);
- 7) «Да здравствуют киборги!» (биоматериалы и имплантаты на основе наноматериалов);
- 8) «Там внизу — много места» (социальные аспекты нанотехнологий);



9) «Вспомнить все... по-нанотехнологически» (наноматериалы информационных технологий);

10) «Встал утром — прибереи Планету» (наноматериалы и экология).

Решение

Задание «За» и «Против» нанотехнологий было достаточно провокационным. С одной стороны, мы хотели, чтобы участники попробовали свои силы в жанре научно-популярной литературы. Это совсем непросто — объяснить другим «на пальцах» свою сложную, глубинную мысль, причем так, чтобы слушатель действительно понял и сказал «Эврика!». Ведь, в какой-то степени, любой будущий ученый, и тем более — любой будущий преподаватель, политик, маркетолог «хай-тека» должен уметь объяснять и убеждать. Поэтому и те, кто собирается связать свою судьбу с нанотехнологиями — одной из самых междисциплинарных областей знаний — должен, как минимум, уметь писать «сочинения», и хорошо, если еще и ораторский талант при этом присутствует. С другой стороны, смысл задания, помимо прочего, был в том, чтобы разобратся для себя самого в том, что никакие нанотехнологические достижения не могут быть однозначными, что везде есть несомненные «плюсы», иногда уживающиеся, а когда и — нет, с «минусами». Поэтому мы считали данное задание важным, более того, раскрывающим творческие наклонности и личность участника. Именно поэтому за него отводилось столько много баллов.

Большинство участников справилось с заданием достаточно успешно, и поэтому мы приводим ниже подборку из запомнившихся членам жюри эссе (в авторской редакции) по основным темам «микросочинений».

Кабаченко Л. А.

«Эта музыка будет вечной, если я заменю батарейки» (наноэнергетика и наноионика).

Часть членов жюри считало, что в этом эссе не раскрыта тема. Но, на самом деле, если писать о «нанобатарейках» по сути, могло бы получиться полезно, но скучно. Да, это не идеальный вариант, но написан с душой, за что мы его и отметили.

ПОЧТИ «ЗА»

Хочется вечной музыки? Пожалуйста. А какой именно из музык? Известно, что Боэций, философ времен античности, разделил понятие «музыка». Он выделил космическую музыку — «*musica mundana*» (музыка мироздания), человеческую музыку — «*musica humana*» (гармония духа и тела (поступков и убеждений)) и инструментальную музыку — «*musica instrumentalis*». При этом «...инструментальную музыку Боэций признавал самой низкой и наименее важной частью музыки»[1]. Если оттолкнуться от

этой теории, так мы отлично звучим и без батареек! Космос — звучит сам по себе где-то там потихонечку, дух и тело современного человека в вечном противоборстве и поиске гармонии надывается не своим голосом, а вот инструментальная музыка, музыка, созданная человеком... Да, тут загвоздка. А как Вам хотелось бы? Чтобы она звучала в прямом смысле? Или в переносном? В переносном, предположим, «мелодия» продолжает звучать в воспоминаниях человека, в его памяти. Другое дело, если у человека плохая память и нет внутреннего слуха. Новое поколение элементов питания максимально продлит удовольствие таким меломанам. ... Вот еще пример. Заблудились вы в тайге или вас захватили в заложники, а электронная атрибутика (телефон в сережке или плеер, встроенный в сандалию) бесконечно работает. Тогда вас легко найти и спасти вам жизнь.

СОВСЕМ «ПРОТИВ»

Абсолютная вечность действия технических и творческих процессов понадобится только тогда, когда в один прекрасный день появится бессмертный Нанон Нанович Нанберг. Но и он, думаем, будет рад чему-то конечному, хотя бы для разнообразия. В современном развивающемся мире стремление человека к бесконечности звучания музыки когда-нибудь обязательно сменится желанием посидеть в тишине и задуматься над тем, что передозировка не только наркотиков, но и музыки — тоже несчастье. Вот, вечной молодости люди хотят, о вечной любви мечтают, о вечном везении, о вечном состоянии покоя, о неумещающихся деньгах. Люди мечтают, но не задумываются, что к Вечному они не готовы. А спросил ли человек своих потомков, хотят ли они вечного звука в ушах (хоть песни Агузаровой, хоть звуков трубы Армстронга), да еще и не живого звука, а электрического, пусть и музыкального? Ведь мало кому нравится жить на космодроме или жить под вечный шум дождя. Всегда должен быть выбор, в том числе и в том, какую батарейку зарядить. Человечество борется одновременно и за универсализацию бытия и за индивидуальность, какие же мы смешные, так противоречивые с батарейкой за щекой и умрем. А пока будем ценить все, что имеем и не имеем, перефразируя слова известной песни «Если у Вас нету Нано-батарейки, то неизвестно кому повезло...».

Список использованной литературы

1. Герцман Е. В. Музыка Древней Греции и Рима. М.: Аллетей, 1995. С. 110.
2. Адорно Т. В. Избранное: Социология музыки. СПб.: Унив. книга, 1998.
3. Герцман Е. В. Музыкальная Боэциана.
4. Иванченко Г. В. Психология восприятия музыки, проблемы, перспективы. М.: Смысл, 2001.
5. Розинер Ф. Ахилл бегущий // Нева. 1994. № 7. С. 7–122, № 8. С. 5–145.

Романов А. С.

«Труба зовет» (углеродные и неуглеродные нанотрубки)

Это эссе правильное, но какое-то оно... немножко суховатое. К сожалению, именно так пыталось писать большинство участников, что было их упущением. Это ведь был, в отличие от других заданий, не экзамен на знания, а тест на эмоции и силу убеждения. Все равно спасибо большое автору!

«ЗА»

Углеродные нанотрубки — одна из форм существования углерода. Они представляют из себя протяженные молекулы, напоминающие трубку, диаметр которых — порядка десятков нанометров. Впервые были обнаружены в продуктах горения вольтовой дуги. Стенка этих трубок может быть однослойной или многослойной и состоит из правильных шестиугольников. Концы НТ могут быть закрыты полусферическими крышечками.

Нанотрубки — очень прочный материал. Они в 50 раз прочнее и в 6 раз легче стали, при этом они обладают большой гибкостью. Под действием больших нагрузок они не ломаются и не рвутся, а перестраивают свою структуру. Нить диаметром один миллиметр, состоящая из нанотрубок, могла бы выдержать груз в 20 т. Это единственный материал, из которого можно сделать трос для лифта в космос. Из них можно создавать легкие и прочные композитные материалы.

Электропроводность нанотрубок может быть очень велика. Из них можно делать сверхпроводящие кабели, позволяющие передавать энергию без потерь. Также можно создавать транзисторы, память для компьютеров и плоские дисплеи высокой четкости.

Нанотрубки обладают капиллярным эффектом, т. е. могут втягивать в себя вещество и хранить его. После заполнения концы нанотрубки запаиваются, и вещество не может выйти наружу. Из них можно сделать контейнер для безопасного хранения водорода или химически активных веществ, что позволит создавать экологически чистый транспорт. При помощи этой технологии можно осуществлять адресную доставку лекарств, увеличивающую их эффективность.

Помимо углеродных нанотрубок, возможно их создание из других материалов, например, протеиновые нанотрубки могут служить заместителем гемоглобина.

«ПРОТИВ»

Длина получаемых нанотрубок составляет около 4 мм, и эти нанотрубки содержат большое количество дефектов, что снижает их прочность. Поэтому трос из такого материала будет недостаточно прочен для поднятия грузов и, возможно, не выдержит даже сам себя. Дефекты в

нанотрубках очень сильно снижают ее проводящие свойства, поэтому невозможно создание длинных сверхпроводящих кабелей. Также получаемые нанотрубки очень сильно отличаются по диаметру друг от друга. Массовое производство одинаковых по свойствам транзисторов, необходимых для электронных схем, дисплеев и памяти на их основе, будет невозможно. В местах соединений нанотрубок с металлами возникают значительные потери энергии.

Для хранения водорода и других веществ необходимы нанотрубки с относительно большим диаметром внутренней полости. Такие нанотрубки получать не удастся.

Для осуществления адресной доставки лекарств необходим механизм, который позволит точно направлять их к больному органу, а после доставки открывать их. Этого механизма не существует. Также после доставки лекарства может происходить накопление их в организме, что при большой химической активности нанотрубок может приводить к заболеваниям.

Диаметр капилляров в организме человека может быть около 5 нм, и протеиновые нанотрубки будут перекрывать их.

Производство нанотрубок требует больших энергозатрат и времени. Очистка и разделение нанотрубок еще больше усложняет этот процесс. Поэтому их цена очень велика, что не позволит применять их повсеместно.

Список использованной литературы

1. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. 2006.
2. <http://old.nanonewsnet.ru/index.php?module=Pagesetter&func=viewpub&tid=4&pid=200>.
3. <http://www.nanometer.ru/2007/06/02/nanotubes.html>.
4. http://www.cnews.ru/news/top/index.shtml?2006/04/03/198929_2.
5. <http://www.cnews.ru/news/top/index.shtml?2006/04/03/198929>.
6. <http://journal.issep.rssi.ru/page.php?year=1999&number=3&page=111> (111–115).

Кушнир С. Е.

«Ау, Демоны Максвелла!» (нанороботы и наномедицина)

Это эссе написано по сути и со знанием дела. Про нанороботов писало большинство участников, не задумываясь, будут ли они созданы на самом деле или нет. Это и не важно. Нанороботы — символ и, можно даже сказать, футуристический жупел нанотехнологий. Как бы хотелось, чтобы они были! И к чему это приведет? Впрочем, смотрите эссе...

Чтобы говорить о нанороботах и наномедицине, надо сначала определить эти понятия. Попробуем это сделать.



«ЗА»

Наномедицина — слежение, исправление, конструирование и контроль над биологическими системами человека на молекулярном уровне, с использованием наноустройств и наноструктур [1]. Т. е. наномедицина — медицина, использующая достижения нанотехнологии. Однако наномедицина должна не просто улучшить существующие методы лечения, но и привнести качественно новые методы лечения. Этот качественный скачок в медицине должен воплотиться за счет использования нанороботов.

Наноробот, во-первых, должен быть роботом, т. е. электронно-механическим устройством, которое способно к целесообразному поведению в условиях изменяющейся внешней обстановки и выполняющим рабочие операции со сложными пространственными перемещениями [2]. А во-вторых, наноробот должен быть «нано», т. е. его размер должен быть от 1 до 100 нм. В-третьих, понятие «наноробота» связывают с манипуляцией отдельными атомами [3], благодаря которым можно собирать из атомов различные предметы (в том числе и свою копию), а также разбирать предметы на отдельные атомы.

Нанороботы смогут самостоятельно передвигаться в организме человека. При этом они будут исправлять поврежденные клетки, очищать организм от микробов, молодых раковых клеток и отложений холестерина [4]. Внося изменения в ДНК, нанороботы смогут вылечивать патологии. Нанороботы станут универсальным лекарством, которое сможет лечить любые заболевания вирусного, бактериального или генетического происхождения [5]. Кроме того, нанороботы позволят расширить человеческие способности. Они улучшат человеческие мышление и память [6].

«ПРОТИВ»

После описанных возможностей можно задуматься о том, насколько безопасны будут нанороботы для человека и человечества, не приведёт ли создание нанороботов к появлению еще более страшного и разрушительного оружия массового поражения. Но сейчас это лишь философские вопросы фантастического мира, т. к. на сегодняшний день нет ни одного наноробота или даже его проработанной модели. Составим список основных частей наноробота, необходимых для его работы [7]:

- 1) средства приема и передачи информации;
- 2) устройства получения и/или аккумуляции энергии;
- 3) вычислительная система достаточной мощности, оборудованная достаточной памятью;
- 4) сенсоры для навигационной системы и определения атомов и молекул;
- 5) манипуляторы для перемещения и выполнения технологических операций.

И все это должно уместиться в пределах одного наноробота! Т. е. примерно в одном мил-

лиарде атомов. Реализация каждого пункта представляет собой огромную проблему не только для прикладной, но и фундаментальной науки. Можно с большой долей уверенности сказать, что перед тем, как будут созданы нанороботы, станет обычным использование беспроводных систем передачи информации с сверхвысокой пропускной способностью в нано- и субнанометровом диапазоне, один «размер» бита информации уменьшится до одного атома, появятся нанометровые квантовые компьютеры, произойдет качественный скачок в аналитической химии. Нет уверенности в том, что на пути к созданию частей наноробота не возникнут фундаментальные ограничения.

Однако, даже создание всех компонентов наноробота не откроет его создателям легкого пути к конечной цели. Диффузия атомов, силы поверхностного натяжения, силы Ван-дер-Ваальса, броуновское движение, собственные колебания, локальные электромагнитные поля, всеядущий ядерный распад, «горячие» частицы — неполный список «мелких» проблем наноробототехники.

Если создание нанороботов маловероятно, то не является ли наномедицина столь же эфемерной? Помимо нанороботов, у наномедицины есть в запасе реально существующие квантовые точки для диагностики заболеваний, наночастицы для адресной доставки лекарств, гипертермия и бактерицидных средств на их основе.

Таким образом, несмотря на то, что нанороботы остаются пока лишь фантастическими персонажами, медицина начинает использовать достижения нанотехнологии, и появляется ее новый раздел — наномедицина.

Список использованной литературы

1. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Наномедицина>.
2. <http://slovari.yandex.ru>.
3. <http://www.membrana.ru/articles/global/2002/01/04/215000.html>.
4. <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2007/nanoroboty-mogut-stroit-mogut-razrushat>.
5. <http://itc.ua/article.phtml?ID=17200&IDw=60>.
6. <http://www.cbio.ru/modules/news/article.php?storyid=520>.
- 7] <http://www.old.nanonewsnet.ru/index.php?module=Pagesetter&func=viewpub&tid=6&pid=24>.

Горлачев Е. С.

«Атом — это сила!» (атомно-силовая микроскопия).

Это эссе подкупает тем, что у автора уже есть установка, мотивация на дальнейшую деятельность, причем эта установка осознанная и основанная на необходимом минимуме знаний, которые позволяют уже почти свободно, и в то

же время без внутренних профессиональных ограничений, судить о теме «микросочинения».

Я решил посвятить свое эссе атомно-силовой микроскопии (АСМ), потому что в моей учебе и работе я непосредственно имею дело с этим методом. Это технология, которой я не устаю восхищаться!

«ЗА»

Прошло всего 20 лет с момента изобретения АСМ Биннигом, но этот метод получил широчайшее применение, потеснив ветерана — электронную микроскопию. И это при том, что АСМ был всего лишь ответвлением СТМ. Первоначальной идеей был именно туннельный эффект, но со временем АСМ начал играть главную роль. Во многом благодаря огромному числу «мод»: контактная и резонансная, магнитная, электро-силовая, даже электрохимическая! Соответственно, и материалы исследований — от биобъектов до магнитных доменов. Масштаб исследований при этом простирается от истинного атомарного уровня (сверхрешетки Si, HOPG) до микрохиллоков. Такого широкого спектра не предлагает ни один другой метод исследования. Выпущенные российской компанией НТ-МДТ новые зонды с алмазными DLC-иглами позволили ни много, ни мало: отсканировать молекулу ДНК! А огромная область исследования гетероэпитаксиальных наноструктур (Ge/Si, PbSe/PbEuTe etc.) просто обязана своим существованием АСМ и СТМ методикам. Проводя АСМ-измерения, мы имеем на руках не картинку (как с РЭМ), а массив данных с огромным разрешением, позволяющий детальнейшим образом анализировать особенности рельефа (или магнитных, электрических свойств материала), проводить статистическую обработку, получать актуальные изображения.

АСМ прочно вошел в экспериментальную технику, но перспективы только начинают разворачиваться! Теперь реально исследуется возможность не только микроскопии как таковой, но и создания наноструктур, рабочих наноэлементов. Прототипы создаются в лабораториях по всему миру, включая Россию. Суть метода в том, что рисунок создается прямым рисованием зондом, который локально окисляет Si. Главной задачей является постановка такой техники на поток. Принципиальное решение уже найдено — это использование «многоножек» — мультикантилеверных систем. Традиционная литография, как известно, уже подошла к своим физическим пределам. А что же предлагает АСМ? Мы можем строить необходимые элементы с точностью до атома! Действительно, АСМ — это сила!

«ПРОТИВ»

Но есть ли у АСМ недостатки? Конечно, и гораздо больше, чем хотелось бы... Да и по сути

своей метод не так уж хорош и универсален. «Мод» много, но они все несут лишь вспомогательный характер, а по сути дела АСМ — это всего лишь сверхвысокотехнологичный инструмент для определения шероховатости поверхности. АСМ остается *bona fide* профилографом-профилометром.

Но и после получения «скана» поверхности задача не решена. Нет ни одного другого метода исследования с таким набором ошибок-артефактов. Большая часть АСМ-измерений состоит не в сканировании, а в попытках «отфильтровать» результат. Прилипание зонда к грязной поверхности, нелинейность и крип пьезокерамики, а также вездесущие вибрации делу явно не помогают. Оказывается, и форма острая зонда определяет получаемую картину, и разработчики прикладывают большую часть усилий не на «нанотехнологии», а на элементарные острия!

Много говорится сейчас о «революционной» технологии построения наноструктур поатомно на СТМ/АСМ. Все знают о логотипе IBM из атомов — больше PR-ходе, чем научном достижении. Действительно, подобные «прототипы» создаются, однако дальше дело не идет. О воспроизводимости и говорить не приходится. Соединение кантилеверов в «многоножки» — решение, лежавшее на поверхности — и не выдерживающее никакой критики!

В выводе позволю себе вернуться все-таки к плюсам. Да, недостатки и артефакты есть, но все они, конечно же, учитываются и преодолены. Метод уже позволил сделать очень многое, доселе недоступное. Создание новых зондов, сканеров, мультикантилеверных систем открывает широчайшие перспективы для исследовательских и производственных задач. Приятно осознавать присутствие российской науки/технологии в лице НТ-МДТ в этом деле. Уверен, что АСМ/СТМ будет играть одну из ведущих ролей в грядущей нанореволюции!

Василега И. М.

«Гремучий газ» (водородная энергетика).

Сколько же копий было сломано в извечном вопросе «быть» или «не быть» водородной энергетике! Да, не так уж это все однозначно. И в этом эссе коротко и ясно (то есть, по сути, талантливо) схвачены нужные ракурсы и очерчены нужные аспекты проблемы.

«ЗА»

Наш организм для поддержания жизнедеятельности тратит энергию, он берет ее из пищи, а конкретней, из глюкозы ($C_6H_{12}O_6$). Без участия кислорода у этого процесса чистый выход — 4 молекулы АТФ (универсальный носитель энергии в нашей клетке), но если окислить выделившийся водород от этого процесса, то только эта реакция даст 34 АТФ (в 8,5 раза больше)!

Как мы видим, живые организмы посредством эволюции перешли на своего рода водо-



родный двигатель, почему бы нам не заменить уже практически израсходованную нефть на такой прекрасный источник энергии? У него есть ряд преимуществ:

1) его очень много на нашей планете;

2) водородное топливо очень эффективно: из литра водорода получается столько же энергии, сколько из трех литров бензина, теплота его сгорания составляет 143 кДж/г, то есть примерно в 5 раз выше, чем у углеводородов (29 кДж/г);

3) это — экологически чистый продукт, отходы водородного двигателя есть вода. Даже при смешанном питании двигателя водородом и бензином выбросы оксида углерода снижаются в 10 раз, выбросы несгоревших углеродов — в 2–3 раза, окислов азота — в 2 раза;

4) он не требует гигантских затрат на переоборудование инфраструктуры, т. к. газ как топливо уже используется, т. е. технологии передачи и хранения газа в сжатом виде уже испытаны.

Основное условие перехода к водородной энергетике — создание надежных и экономически выгодных топливных элементов на основе водорода. В таком элементе химическая энергия, высвобождающаяся в реакции водорода с кислородом, превращается непосредственно в электрическую. Коэффициент полезного действия топливного элемента может достигать 90 %!

«ПРОТИВ»

Преыдушие 1618 знаков рассказывали о том, как прекрасен водород, но в каждом пункте есть масса трудностей и невыгодности данного вида топлива, т. е. водорода:

1) да, его очень много, но его практически нет в чистом виде, следовательно, его придется вытаскивать из других веществ (в настоящее время единственным промышленно возможным способом является электролиз воды), что приведет к дополнительным энергозатратам;

2) да, по энергоотдаче он превосходит бензин, но, чтобы получить топливо, заменяющее один литр бензина, требуется потратить энергию, выделяемую при сжигании шести литров бензина;

3) водород — экологически чистый продукт, но все-таки и тут есть свои минусы: во-первых, водород в свободном состоянии очень взрывоопасен, во-вторых, если будет авария или утечка, то этот газ легко поднимется на уровень озонового слоя (т. к. водород — самый легкий из газов), где привычная формула O_3 разложится на привычный нам O_2 и свободный (очень активный) O , с которым легко соединится водород, образуя воду, это приведет к исчезновению озонового слоя;

4) казалось бы, чем водород отличается от метана? Почему бы его также не транспортировать, как метан? Потому что молекула H_2 очень мала, и при очень больших давлениях она просто «просачивается» через стенки баллона/га-

зопровода. Т. е. использовать существующую инфраструктуру транспортировки газа применительно в водороду не получится без серьезной модернизации.

Как мы видим, это топливо превосходит наши современные энергоносители, но приняв его как источник энергии, мы столкнемся и с большими проблемами.

Семакина К. Э.

«Да здравствуют киборги!» (биоматериалы и имплантанты на основе наноматериалов).

Кто такой «киборг» (кибернетический организм)? Да кто ж его знает! Нет их пока, но вот биоматериалы и наноустройства для создания современных франкенштейнов уже небезуспешно делают, а в кино — в кино показывают «Звездные войны» от Лукаса!

«ЗА»

Человечеству всегда приходилось делать выбор: развиваться по эволюционному или революционному пути, вести войну или жить мирно, осваивать Космос или лишь родную планету? Но сейчас пришло время принять такое решение, которое не касается ни одной из сфер человеческой деятельности. Это решение о судьбе людей как расы.

Выбор будто заключен между двумя обширными комнатами — настоящим и будущим. Эти комнаты отделяет дверь, в которую можно либо войти, попав в великое будущее, либо остаться в настоящем.

Раньше такой возможности выбора не представлялось, будущее можно было только предсказывать, подсмотрев через замочную скважину некоторые детали комнаты. А сейчас появился ключ к двери, и таким ключом является нанотехнология. Возможно, она позволит превратить все фантастические представления о будущем в реальность. Например, может осуществиться то, что люди станут обладать огромным жизненным потенциалом, способностью восстанавливать утраченные органы, как в фильмах «Пятый элемент» Люка Бессона или «Звездные войны» Джорджа Лукаса.

По-моему, это просто замечательно! Нужно, несомненно, переходить в будущее! Ведь если только представить, проблемы скольких людей разрешатся при использовании биоматериалов и имплантантов на основе наноматериалов...

Самой очевидной и значимой пользой наноматериалов является то, что при их применении станет гораздо легче устранить две глобальные проблемы человечества — демографическую и проблему здоровья. Инвалиды смогут почувствовать себя полноценными членами общества, многие болезни просто вычеркнут из списка опасных заболеваний, все будут наслаждаться жизнью намного дольше, а может, и бесконечно.

Так, американская компания Applied Digital Solutions уже подготовила комплект чипов, предназначенных для вживления в организм человека и способных определять его координаты по сигналам навигационной системы GPS. За первый месяц после анонса комплекта компания получила 2 тысячи заказов. Ученые компании Neural Signals активно занимаются созданием технологий соединения нервных волокон с электроникой. Это облегчит жизнь пациентов, потерявших контроль над своим телом после инсульта или имеющих прогрессирующие заболевания, такие как боковой амиотрофический склероз.

«ПРОТИВ»

Все эти разработки, безусловно, очень интересные, но, возможно, стоит призадуматься над пословицей наученных горьким опытом предков? «Семь раз отмерь, один раз отрежь» — гласит она. И хотя многие измерения покажут, что нужно как можно быстрее начинать масштабное использование биоматериалов и имплантантов на основе наноматериалов, другие, которые покажут обратное, не менее важны. Разве может человек изменять свою сущность, ведь, по религиозным воззрениям, он — лучшее создание Бога? А если все станут бессмертными, и население будет только расти, то как же Земля, запасы которой уже и так исчерпываются очень высокими темпами, сможет обеспечить его всем необходимым?

В любом случае, независимо от выбора, который сделают люди, хорошо, что существуют реальные нанотехнологические решения многих вопросов.

Дьяченко Е. Н.

«Там внизу — много места» (социальные аспекты нанотехнологий).

Жюри долго спорило, дать ли приз за это эссе по номинации «Романтик нанотехнологий» или нет. В конце концов выбор пал на другого участника. Но присмотритесь к этому эссе — оно написано замечательно! И даже трудно понять, где переплетаются «за» и «против» нанотехнологий. Поздравляем автора с очень удачной жанровой зарисовкой!

— Добрый день, — спокойным и добродушным голосом сказал пожилой человек.

— Такой же добрый, как и все в здешних краях, — с еле заметным немецким акцентом ответил человек в немного устаревшем сером пиджаке и с не очень приветливым лицом.

— Приветствую Вас, — ответил второй господин на образцовом английском языке.

— Друзья мои, все больше и больше меня забавляет то, что я выдумал. Слишком часто я становлюсь не в состоянии понять и разобрать-

ся с происходящим в мире, и уже не раз я обращался к вам за советом и разъяснениями. Пожалуйста, объясните мне, что за суэта возникла вокруг слова «нанотехнологии».

— О! — Воскликнул англичанин, но запнулся, — Альберт, ты позволишь?

— Конечно, Исаак, рассказывай, мне тоже интересно твое мнение.

— Нанотехнологии — это последнее чудо цивилизации. Вы только представьте, люди пытаются научиться управлять отдельными атомами и молекулами, создавая из них необходимые для себя устройства. И у них уже даже кое-что получается. В наше время о таком и не мечтали.

— И к чему это может привести? — задумчиво задал вопрос старик.

— Нанотехнологии изменят облик земли и образ жизни людей, населяющих ее. — Продолжил англичанин. — Представьте себе роботов, которые в тысячи раз меньше вашего волоса. Эти роботы смогут проникать в организм человека и действовать в нем по заданной программе: доставлять лекарства к нужным клеткам или, наоборот, удалять из организма вредные вещества или вирусы, наблюдать за состоянием отдельных клеток и органов и оповещать о необходимости принятия различных мер по поддержанию здоровья. При этом можно будет полностью отказаться от хирургического вмешательства в организм человека — все будет быстро, безболезненно и своевременно. Я считаю, нанороботы позволят продлить срок жизни людей до двух сотен лет, а, может быть, и вообще исполнят заветную мечту живущих людей — бессмертие.

Нанотрубки могут осуществить другую мечту человечества — колонизацию космоса, других планет и звезд. Наш друг Константин, — англичанин оглянулся по сторонам, будто ища глазами, — еще в свое время предложил проект космического лифта — троса в космос, который легко позволит доставлять любые грузы и людей на орбиту. Тогда эта затея провалилась, так как стальной трос не выдержал бы и собственного веса, но сейчас нанотехнологии позволяют создать трос из углеродных нанотрубок, который будет в тысячи раз прочнее при той же массе. Это звучит невероятно, но возможно даже удастся построить лифт между Землей и Луной, а, возможно, и другими планетами.

И еще много полезных вещей способны дать нанотехнологии: новые, более долговечные, источники энергии и элементы питания; более объемные хранилища информации; материалы, прочность которых во много раз превосходит имеющиеся сейчас; безвредные для планеты технологии, которые позволяют сохранить ее красивой и здоровой.



— Альберт, а что ты думаешь? Расскажи мне, — обратился пожилой человек к господину в сером пиджаке.

— У меня несколько более сдержанная точка зрения. Сказанные слова звучат, конечно, впечатляюще, но есть проблемы. Для начала, заметьте: слов много, а сделано пока крайне мало в областях наномедицины, нанороботов, внедрения нанотрубок и других. И, что самое главное, пока не видны пути воплощения задуманного в реальность. Это напоминает мне недавнюю ситуацию с исследованием высокотемпературной сверхпроводимости. Вроде бы и результаты в этом направлении были замечательные, и перспективы огромные, а до применения на практике дело так и не дошло — сейчас почти и не вспоминают об этом явлении. Еще мне кажется странным ажиотаж вокруг слова «нанотехнология»: ведь микропроцессорная техника уже давно создается по технологическим нормам десятков нанометров... Но, в любом случае, тут надо быть осторожнее; сложно определить важность и перспективность нанотехнологий: ведь и я, и ты, Исаак, не раз ошибались в своих умозаключениях.

— Альберт, — улыбнулся англичанин, — ты, я помню, вообще атеистом был, а посмотри, где мы находимся и с кем беседуем...

Харламова М.

«Встал утром — приберу свою Планету» (наноматериалы и экология).

Ну кто же не знает, что экология и медицина сейчас важны и, может быть, даже важнее всяких там нанотехнологий. Об этом говорят в школе, на улице, в газетах... Так могут ли нанотехнологии помочь? Автор верно многие вещи подметил и раскрыл!

Диалектическое «ЗА»

Сухие сводки радио- и телепередач то и дело сообщают о новых экологических загрязнениях: чудовищные пятна разлившейся нефти обезображивают лицо природы. Со злобещей частотой приносятся вести о разливе нефти на поверхности Ламанша, Босфора, вблизи берегов Испании, Франции вследствие очередной аварии танкера, об утечке «черного золота» из трубопровода на Дальнем Востоке.

На многие десятки километров гибнет все живое. С завидной частотой мы видим на телеэкранах животных и птиц, покрытых толстым слоем нефти, и экологов, не успевающих их очищать. И дай Бог, если после этого хотя бы несколько процентов животных выживет и сможет дать здоровое потомство. Все это — обратная сторона научно-технического прогресса. Земной шар стал более доступным и уязвимым для чудовищных экологических катастроф.

Все взаимосвязано в мире: черное и белое, плохое и хорошее. Достижения науки помогают

и лечить природу. Для преодоления страшных катастроф на помощь приходят разработки нанотехнологии. В течение последнего года я занимаюсь изучением, по-моему, очень интересного и перспективного материала — оксида титана. Повышенный интерес к TiO_2 обусловлен его фотохимической активностью, позволяющей проводить на поверхности полупроводника окисление токсичных органических веществ до углекислого газа и воды. Под действием ультрафиолетового излучения в оксиде титана происходит образование электрон-дырочной пары, последующий выход носителей заряда на поверхность частицы и их участие в химических реакциях приводит к образованию свободных радикалов, которые могут окислить практически любое органическое соединение. Вот вам и ключ, с помощью которого можно если не избежать, то существенно снизить потери от экологических катастроф. Всю нефть собрать невозможно, но мы можем эффективно и быстро устранить остатки путем добавления несоизмеримо малых количеств фотокатализатора. И вот уже поют птички, весело шелестят листочками деревья и травы на территории, которая обычным способом очищалась бы десятилетиями. Разве это не достойное приложение сил и поля для деятельности?

Диалектическое «ПРОТИВ»

Диалектика жизни такова, что одно и то же вещество может служить и лекарством, и ядом. Все зависит от того, в чьи руки оно попадет, кто воспользуется плодами цивилизации, достижениями науки. Отечественные и зарубежные блокбастеры с завидной регулярностью пугают нас негативными примерами.

В перспективе для обнаружения некоторых заболеваний человека (иммунодиагностики) планируют применять методы магнитометрического анализа. При заболевании в организме вырабатываются антитела, каждому виду антител соответствует строго определенный антиген, с которым способны связываться так называемые магнитные метки, например, наночастицы магнетита или магнетита, которые обратимо влияют на свойства магнитного поля. Но в природе существует невидимое, но очень чувствительное к внешним воздействиям равновесие. В частности, для организма человека характерно постоянство свойств внутренней среды: минеральный баланс, кислотный, температурный, — так называемый гомеостаз. Данный механизм установлен природой, и любое неосторожное вторжение в него чревато необратимыми последствиями. В результате мы можем получить такие болезни, о которых раньше и не подозревали. Не таким ли побочным эффектом неразумного творчества ученых являются новоявленные инфекции (СПИД и др.), природу которых ученые до сих пор не установили?

Человек при всем могуществе орудий труда и достижений разума как биологическое существо не изменился за последние десятки тысячелетий. Он хрупок и слаб, поэтому экологические нарушения, обусловленные развитием науки и техники, в частности, нанотехнологии, зачастую могут привести к необратимым последствиям. Сколько новых болезней и эпидемий ожидает человечество при проникновении в глубины, непознанные пока еще уголки природы! Так не будем же базаровыми нового времени, считающими природу не храмом, а мастерской! За самонадеянность и волюнтаризм, за неразумное вторжение в тонкие механизмы ее деятельности природа может ответить нам непредсказуемо...

Поляков А. Ю.

«Точка, точка, запятая...» (получение и использование квантовых точек)

Опять-таки, это эссе вызвало споры. С одной стороны, стихотворная форма очень подходит к форме конкурса. С другой стороны, а не легковесно ли? Впрочем, в спорах рождается истина, и жюри решило присудить премию именно за это стихотворение, тем более, что в нем есть реальные стороны физики объекта и явления, отраженные лаконично и пафосно.

Вместо предисловия.

Давным-давно, не помню, в каком году, я сел подписывать дневник. Это было 31 августа, на следующий день должна была быть линейка в школе, настроение — предпраздничное. Я решил, что надо чуть-чуть расслабиться, и открыл форзац дневника.

И тут передо мной появилась таблица приставок СИ. Я заинтересовался:

- микро — 10^{-6} ;
- нано — 10^{-9} ;
- пико — 10^{-12} ...

Почему-то это казалось даже интересней, чем «кило-», «Мега-», «Тера-»...

Тогда я еще не знал, что «Там, внизу, еще много места», и что НАНО- станет моим кумиром, моей мечтой...

Мой друг, про квантовую точку
Тебе хочу я рассказать.
Обильем терминов, уж точно,
Тебя не буду утруждать.

Она мала; с ней не сравнится
И тонкий волос толщиной¹,
Но микроскоп, как сокол-птица,
Ее рассмотрит под иглой².

Ее нульмерною системой
Иные любят величать,
Другие «ящиком квантовым»
Не постесняются назвать.

Числом немногим электроны
В ней могут быть заключены,
На разных уровнях энергий
В ней расположены они.

На атом тем она походит,
Но в ней ядра не отыскать.
А электроны ее могут
Свет поглощать и излучать.

И, как ты догадаться можешь,
Люминесцирует она.
И коль размер ее меняешь,
Меняется волны длина.

«Атом искусственный» порой
Ее ученый называет;
Из точек делать мыслью одной
Любое вещество желает³.

В Египте Древнем процветала
Окраска стекол дорогих
Наночастицами металлов
(Хоть мудрецы не знали их)⁴.

Специально точки получили
(Впервые, для статей и книг)
Из CdSe⁵. В их структуру
Профессор Санаи проник⁶.

Потом на кремний научились
Германий тонко осаждать⁷,
А ныне множеством методик
Ты можешь точки получать.

Их примененье безгранично,
Всего, пожалуй, и не счесть,
Но сообщу, что знаю лично, —
Великий толк от них уж есть:

Создать помогут сверхкомпьютер
И сделать запись поплотней,
На нужной клетке сделать маркер,
Рак обнаружить поскорей.

.....
Но так ли нам необходимы
Герои квантовых миров?
Они, быть может, очень вредны
И для костей, и для мозгов.

Быть может, кто-то очень скоро
Поймет их вредность на себе,
Но спрятано от наших взоров
Все это в будущего мгле.

Но, что бы ни было, друг мой,
Я рад, что радужной зарей
Восходит над моей страной
НАНОисследований строй!

.....



1. Толщина человеческого волоса колеблется в районе 50–100 мкм, а размеры квантовой точки не превосходят нескольких десятков нанометров.

2. Имеется в виду атомно-силовой микроскоп.

3. Планируется создание объемных структур из квантовых точек по типу кристаллической решетки полупроводника. Новый материал сможет вести себя и как проводник, и как диэлектрик. При этом такие характеристики, как цвет, прозрачность, теплопроводность и магнитные свойства вещества также могут изменяться в реальном времени.

Интервью с автором книги «Matter as Software», Wil McCarthy на <http://old.nanonewsnet.ru/index.php?module=pagesetter&func=viewpub&tid=9&pid=3>.

4. Это была первая встреча (видимо, неосознанная) человечества с квантовыми точками. «Наноазбука»: Квантовые точки (А. А. Елисеев (ФНМ МГУ), Е. А. Киселева (ФНМ МГУ), С. Авдошенко (ФНМ МГУ), http://www.nanometer.ru/2007/06/06/quantum_dots_2650.html).

5. Предполагаемое прочтение CdSe — «ка́дмий се́лен» (думаю, никто не в обиде).

6. Кобаяси Н. «Введение в нанотехнологию» С. 56 и http://ru.wikipedia.org/wiki/Квантовая_точка.

7. Имеется в виду начальная стадия метода приготовления эпитаксиальных структур германий – кремний с квантовыми точками.

Статья А. Асеева (академик, директор ИФП СО РАН) «Физика полупроводников, наноэлектроника и нанотехнологии» на http://www.sibai.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=391&Itemid=504.

10. «Очень маленькие магниты» (максимум 20 баллов, студенческий и аспирантский уровень, автор д. х. н. П. Е. Казин, В. А. Амеличев).

Вы, конечно, знаете, что ферромагнитные материалы ниже температуры Кюри имеют определенную доменную структуру (приставка «ферро-» означает именно это, а не часть латинского названия железа «феррум»). Если мы начнем уменьшать размер ферромагнитных кристаллов, то в диапазоне микрометров-нанометров происходят определенные качественные изменения магнитных свойств материала.

1. Опишите изменения магнитных свойств, происходящие при уменьшении размера частиц ферромагнетика (2 балла).

2. Какие параметры и как определяют эти эффекты? (3 балла)

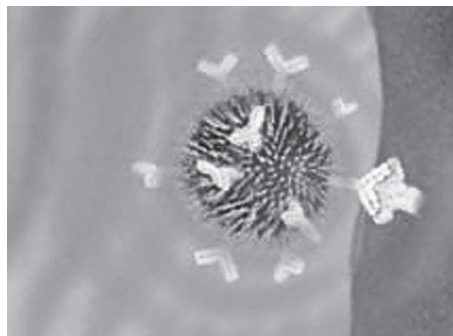
3. Нарисуйте схематически зависимость коэрцитивной силы от размера частицы для ансамбля неупорядоченных и фиксированных в пространстве частиц, объяснив основные участ-

ки кривых в координатах «размер – индукция магнитного поля» (5 баллов).

4. Нарисуйте схематически кривую гистерезиса намагниченности от магнитного поля для подобного ансамбля частиц с размерами а) в единицы нанометров, б) десятки-сотни нанометров и в) десятки микрон (3 балла). Нарисуйте схематически кривую магнитного гистерезиса для наночастицы никеля, покрытой оболочкой из оксида никеля (1 балл).

5. Оцените время релаксации t до термодинамически стабильного состояния находящейся при $T = 300$ К системы сферических наночастиц после отключения внешнего магнитного поля (1 балл). Средний диаметр частиц принять равным $R = 30$ нм, а константу магнитной анизотропии $K_{300} = 1 \cdot 10^4$ Дж/м³. Определите критический размер наночастицы такого материала $D_{кр}$, при котором он перейдет в суперпарамагнитное состояние при температуре $T = 300$ К, полагая время релаксации t равным 100 с (1 балл). Время релаксации описывается следующей формулой: $t = t_0 \exp(E/(k_B T))$, где E — величина энергетического барьера, T — температура, k_B — постоянная Больцмана, t_0 — предэкспоненциальный множитель, принимаемый равным 10^{-9} с. Энергетический барьер представляет собой произведение объема частицы V на константу магнитной анизотропии K (разность энергий, затрачиваемых на намагничивание единицы объема ферромагнетика по осям трудного и легкого намагничивания).

При одинаковом диаметре частиц, превышающем суперпарамагнитный предел, и прочих равных условиях, какие из магнитных жидкостей будут лучше разогреваться переменным магнитным полем — содержащие частицы литий-марганцевой шпинели, ортоферрита иттрия, магнетита, маггемита, гематита, альнико, гексаферрита бария, платины или меди (2 балла)? Объясните, каковы могут быть причины разогрева таких магнитных наночастиц в адиабатических условиях (1 балл). Какие из этих частиц будут обладать наименьшей цитотоксичностью при использовании в гипертермии раковых опухолей (1 балл)?



Художественное изображение наночастицы, разогреваемой переменным магнитным полем

Решение

1) Доменная структура объемного ферромагнетика возникает в результате минимизации суммарной энергии системы, в которую входят: обменная энергия, минимальная при параллельном расположении спинов электронов; энергия кристаллографической анизотропии, обусловленная существованием в кристалле осей «легкого» и «трудного» намагничивания; магнитостатическая энергия, связанная с наличием магнитных полюсов внутри и на поверхности образца; магнитострикционная энергия, вызванная стремлением доменов изменить свой размер. Замыкание магнитных полей доменов уменьшает число полюсов в образце и связанную с этим суммарную магнитостатическую энергию.

Домены, которые представляют собой спонтанно намагниченные области ферромагнетика, располагаются преимущественно вдоль направлений «легкого» намагничивания. При уменьшении диаметра частицы магнитостатическая энергия, пропорциональная объему, убывает быстрее, чем энергия границы между доменами, пропорциональная поверхности, поэтому достаточно малые частицы ферромагнетика должны становиться однодоменными. Однако однодоменная частица при дальнейшем уменьшении размеров продолжает сохранять однородную намагниченность, так как атомные моменты удерживаются обменными силами в параллельном расположении. Однако с уменьшением объема частицы возрастает вероятность спонтанной тепловой разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц. Этот процесс характеризуется некоторым энергетическим барьером, величина которого прямо пропорциональна объему частицы. Для наночастиц малых размеров (порядка десятков нм) процесс спонтанной разориентации происходит за времена порядка миллисекунд, таким образом малые частицы ферромагнетика будут обнаруживать суперпарамагнитные свойства.

2) Рассмотрим количественные характеристики переходов, описанных в п. 1.

Значение предельного, или критического радиуса R_c , при котором еще сохраняется однородная намагниченность, имеет вид:

$$R_c = \frac{0,95}{I_s} \cdot (10A)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(Q - \frac{2K}{I_s^2} - \frac{H}{I_s} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где I_s — намагниченность насыщения; A — параметр обменной энергии; K — константа анизотропии; Q — размагничивающий фактор; H — напряженность поля.

Частица с радиусом, удовлетворяющим данному уравнению, при всех значениях поля $H > 2 \cdot K / I_s$ остается однодоменной. Условие однодоменности:

$$R < R_c \approx \frac{0,95}{I_s} \cdot \left(\frac{10cz^2 A}{a_0 Q_R} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где $c = 1/2, 1$ и 2 для простой кубической, ОЦК и ГЦК решеток соответственно; z — число не-

компенсированных спинов на атом; A — обменный интеграл; a_0 — параметр кристаллической решетки; Q_R — размагничивающий фактор однодоменного эллипсоида вдоль короткой оси.

По мере приближения ферромагнитных частиц к однодоменному состоянию преобладающим механизмом перемагничивания становится процесс синхронного (когерентного) вращения большинства индивидуальных атомных магнитных моментов. Этому процессу препятствует кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы частиц. Чтобы перемагнитить однодоменную сферическую частицу путем когерентного вращения, необходимо приложить обратное поле:

$$H_{c,\max} = \frac{2K_e}{I_s},$$

где $H_{c,\max}$ — максимальная коэрцитивная сила; K_e — эффективная константа анизотропии.

Как уже было сказано, процесс спонтанной тепловой разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц характеризуется энергетическим барьером E . Вероятность такого процесса пропорциональна $\exp(-E/kBT)$. Вектор суммарного магнитного момента отдельной частицы $M = VI_s$. Суммарная намагниченность $I = NM$ ансамбля из N частиц, возникающая в поле H , после выключения этого поля стремится к нулю из-за броуновского движения ориентаций векторов M отдельных частиц, следуя закону:

$$I = I_s \exp(-t/\tau),$$

где t — время; τ — время релаксации.

Таким образом, система малых частиц ведет себя подобно ансамблю парамагнитных атомов, обладающих большим магнитным моментом M . Теория предполагает, что время релаксации τ зависит от энергетического барьера $E = KV$:

$$\tau = \tau_0 \exp(-E/k_B \cdot T),$$

где τ_0 — частотный фактор, который в первом приближении равен частоте прецессии магнитного момента частицы, оценочно равен 10^{-9} с.

3) Коэрцитивная сила есть такое размагничивающее магнитное поле напряженностью H , которое необходимо приложить к ферромагнитному образцу, предварительно намагниченному до насыщения, чтобы довести до нуля его намагниченность. Схематическая зависимость коэрцитивной силы от диаметра частиц представлена на рис. 1. Пояснения к рис. 1: размагничивание многодоменного объемного материала происходит за счет движения доменных границ, поэтому для осуществления данного процесса необходимо поле относительно небольшой напряженности. При приближении к области однодоменности преимущественным механизмом размагничивания становится когерентное вращение спинов, которое для однодоменного образца становится единственно возможным



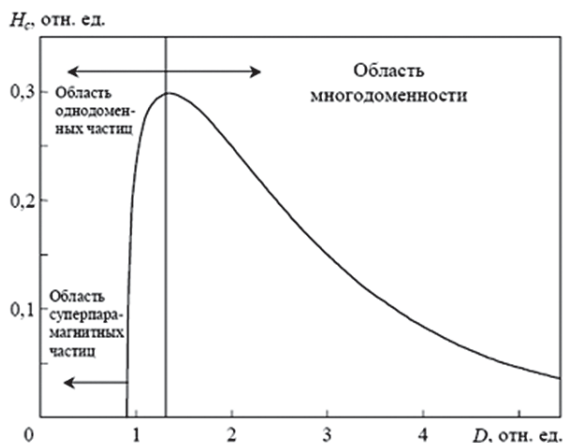


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц

механизмом размагничивания. Этот процесс затруднен, т. к. ему препятствует кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы частиц, поэтому при определенном размере наночастиц коэрцитивная сила проходит через максимум. При дальнейшем уменьшении размера, как уже было сказано, происходит скачкообразный переход к спонтанному размагничиванию образца за счет броуновской разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц, т. е. образец становится «суперпарамагнитным».

4) Кривые гистерезиса схематически представлены на рис. 2–4. Для суперпарамагнитных частиц петля гистерезиса при комнатной температуре отсутствует, поскольку частицы успевают разориентироваться очень быстро. Для однодоменной частицы коэрцитивность велика, что выражается в широкой петле гистерезиса. При возрастании размера частиц петля гистерезиса приближается к таковой для объемного образца. В случае наночастицы никеля (ферромагнетик), покрытой оксидом никеля (II) (антиферромагнетик), мы сталкиваемся с проявлением т. н. обменного смещения, эффекта, возникающего при контакте ферромагнетика и антиферромагнетика. Дополнительно к этому возможно ожидать увеличения коэрцитивности такой частицы по сравнению с частицей без оболочки из NiO.

5) Используем формулу для времени релаксации:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T),$$

где $V = 1/6 \cdot \pi \cdot d^3$.

Подставляя все значения, получим $\tau = 6,8 \cdot 10^5$ с (≈ 8 сут).

Для вычисления $D_{кр}$ перепишем эту формулу в виде:

$$D_{кр} = \left(\frac{6k_B T \ln(\tau/\tau_0)}{K\pi} \right)^{1/3} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 27 \text{ нм}.$$

6) Причиной разогрева магнитных наночастиц в переменном магнитном поле является так

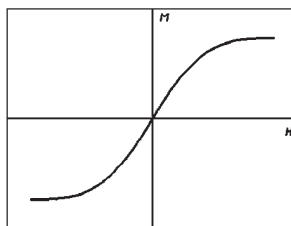


Рис. 2. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля для ансамбля суперпарамагнитных частиц

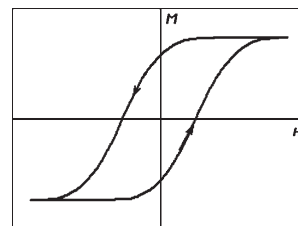


Рис. 3. Кривая гистерезиса для ансамбля однодоменных наночастиц

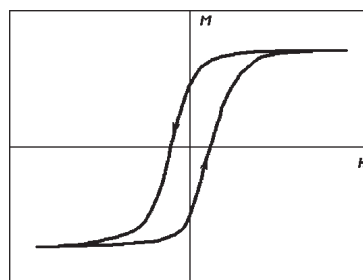


Рис. 4. Кривая гистерезиса для ансамбля мультидоменных частиц

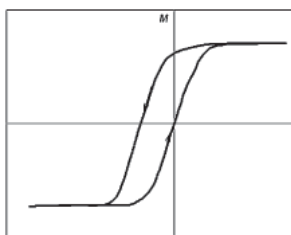


Рис. 5. Кривая гистерезиса для ансамбля однодоменных наночастиц Ni, покрытых оболочкой NiO (масштаб по оси H больше, чем для всех предыдущих рисунков, то есть коэрцитивность такой частицы будет выше, чем коэрцитивность такой же однодоменной частицы никеля без покрытия NiO)

называемый «гистерезисный нагрев» (hysteresis heating), являющийся частным случаем магнетокалорического эффекта. Суть «гистерезисного нагрева» заключается в выделении энергии частицей при смене ее ориентации с противоположного полю на совпадающее с направлением поля. С термодинамической точки зрения суть эффекта состоит в изменении энтропии образца под воздействием магнитного поля, сопровождающегося выделением теплоты (изменением внутренней энергии материала в адиабатических условиях при совершении работы перемагничивания, то есть на гистерезисные потери). При этом важным оказывается правильно подобрать температуру Кюри ферромагнетика. Выше этой температуры вещество теряет ферромагнитные свойства и перестает нагреваться в осциллирующем магнитном поле. Все перечисленные материалы относятся к разным классам магнитных материалов:

- платина — парамагнетик;
- медь — диамагнетик;
- LiMn_2O_4 — фрустрированный антиферромагнетик;
- YFeO_3 — слабый неколлинеарный ферримагнетик;
- Fe_3O_4 — ферримагнетик;

• $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом;

• $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — ферримагнетик;

• $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ — ферримагнетик;

• альнико — магнитно-твердый сплав на основе Fe-Co-Ni-Al для постоянных магнитов; получают литьем, из порошков и горячей деформацией слитка (по первым буквам от названий «алюминий», «никель», «кобальт»).

Платина, медь и литий-марганцевая шпинель будут нагреваться в переменном магнитном поле ничтожно мало. Для остальных соединений необходимо привести данные по максимальной намагниченности на единицу объема, чтобы расставить их в ряд по нагревательной способности. Альнико — единственный из всех веществ магнитотвердый сплав, однако он фактически представляет собой композит и приобретает свои выдающиеся магнитные свойства после процедуры отжига в сильном магнитном поле, что невозможно сделать в случае наночастиц — они спекутся. С учетом данной оговорки ряд по гипертермической активности наночастиц будет выглядеть следующим образом: альнико > магнетит > маггемит > гексаферрит бария > ортоферрит иттрия > гематит > литий-марганцевая шпинель > платина ~ медь. Практически безвредными для клеток являются магнитные наночастицы на основе оксидов железа — гематит, маггемит и магнетит.

11. «Делаем нанокерамику» (20 баллов, студенческий и аспирантский уровень. автор д. х. н. Горбенко О. Ю., Химфак МГУ).

Усилия многих исследователей-материаловедов сосредоточены на разработке топливных ячеек, которые превращают энергию химической реакции непосредственно в электрическую энергию. В топливной ячейке реагенты разделены многослойной мембраной, внешние поверхности которой играют роль анода и катода, а пространство между ними заполняет твердый электролит, способный переносить катионы или анионы. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах топливной ячейки в случае реакции между кислородом и водородом, если электролит является переносчиком ионов кислорода O^{2-} или ионов H^+ (3 балла). Что изменится, если вместо водорода использовать CO? (1 балл)

В разработке эффективных топливных ячеек свое весомое слово призвана сказать нанотехнология. Ниже описана методика получения материала анода для топливной ячейки, представляющей собой наноструктурированный композит металлический $\text{Ni} - \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, т. е. оксид циркония, легированный оксидом иттрия. Какие функции выполняют компоненты композита при работе топливной ячейки? (3 балла)

Напишите уравнения химических реакций, отвечающих разным стадиям синтеза и объясните, как поэтапно формируется структура нанокompозита.

1. $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и 2-х кратное количество NaOH растворяют совместно в избытке этиленгликоля $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, затем этиленгликоль отгоняют в вакууме. Какая реакция происходит? Какова роль этиленгликоля? (2 балла)

2. Полученный продукт прибавляют к избытку воды с добавками бромида N-цетил-N,N,N-триметиламмония $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3]\text{Br}$ (3 вес. %) и эквивалента NaOH. Все перемешивают длительное время. Что происходит? (2 балла)

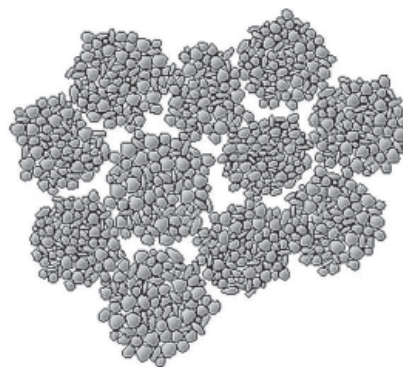
3. Туда же добавляют раствор нитрата никеля в этиленгликоле. Все перемешивают при комнатной температуре. Запишите уравнение реакции (2 балла). Где выделяется продукт реакции? (1 балл)

4. Далее смесь перемешивают при 80 °С. Что происходит? (1 балл)

5. Продукт отделяют фильтрованием и нагревают на воздухе до 450 °С. Что происходит (1 балл)?

6. Полученный материал выдерживают в токе водорода при 400 °С. Что происходит (1 балл)?

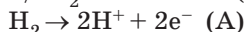
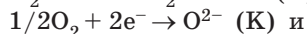
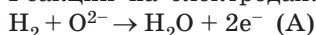
В результате мы получаем нанокompозит, содержащий упаковку ажурных горизонтальных трубок из диоксида циркония с внутренним диаметром и толщиной стенок 3–5 нм, свободно пропускающих газообразный водород, и начиненных нанокластерами металлического никеля. Объясните, как это получилось? (3 балла)



Агрегатная структура керамики

Авторское решение

Реакции на электродах:



В случае CO будет работать только первая ячейка.

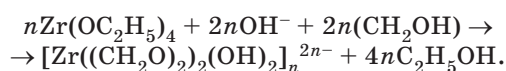
В композите: $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ служит для транспорта ионов O^{2-} , увеличения реакционной поверхности, металлический Ni необходим для



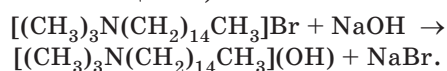
отвода электронов и, в некоторой степени, для атомизации молекулярного водорода, он также должен находиться в высокодисперсной форме для увеличения реакционной поверхности.

Этапы формирования нанокompозита:

1. Происходит образование золя, содержащего полимерные анионные цепи гидроксоэтиленгликолята циркония (соединение через мостиковые OH^- группы). Замена этилатных групп на анионы этиленгликоля предотвращает выделение геля:



2. Катионы цетилтриметиламмония при достаточно высокой концентрации формируют в водном растворе мицеллы гидрофильного золя (цетильные радикалы ориентированы к центральной оси мицеллы):



В двойном электрическом слое мицеллы внутреннее ядро заряжено положительно, а внешнюю оболочку занимают анионы полимерных цепей гидроксоэтиленгликолята циркония, которые вытесняют в водный раствор простые анионы за счет энтропийного вклада.

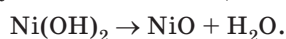
3. Сначала происходит образование гидроксонитрата никеля, то есть катионов $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$, которые втягиваются под отрицательную внешнюю оболочку мицеллы (энтропийный и электростатический факторы):



4. При нагревании гидролиз доходит до образования $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на поверхности положительно заряженного ядра мицеллы (под Zr-содержащей оболочкой):



5. При высушивании происходит агрегация мицелл в виде параллельных трубок (мицеллярные ряды). Органическая часть мицеллы окисляется кислородом воздуха до летучих продуктов (CO_2 , N_2 , H_2O), внутри трубок оксида циркония образуются наночастицы NiO:



6. Наночастицы NiO восстанавливаются до металлического никеля.

Таким образом, используя палочковидные мицеллы СТАБ (цетилтриметиламмоний бромид) в качестве шаблона, удалось на их поверхности «выстроить» гликолятные комплексы циркония и частицы золя гидроксида никеля. Далее гель гликолята был «состарен» и образовал жесткий каркас, в котором по-прежнему находился мицеллярный шаблон из СТАБ, не позволяя гелю занять свое место. Фильтрация и отжиг на воздухе (в окислительной атмосфере) способствовали переводу металлов в оксидную форму, упрочнению каркаса, выгора-

нию ПАВ, потере образцом воды и оставшегося этиленгликоля. При этом, однако, температура была явно недостаточна для «залечивания» мезопористой структуры, что потенциально может произойти только при высокотемпературном спекании. Поэтому после отжига остается только оксидный композит, представляющий собой пористый материал, фактически, упаковка ажурных горизонтальных трубок из оксида циркония, начиненных нанокластерами оксида никеля. При восстановительном отжиге в водороде оксид никеля переходит в металлическую форму и получается требуемый кермет.

12. «Органические светодиоды» (максимум 20 баллов, аспирантский уровень, авторы к. х. н. О. В. Котова, С. В. Елисеева)

Недавно ученые из университета Аризоны объявили о создании «белого» органического светодиода (OLED) (Adv. Mater. 2007, 19, 197–202) с высокой квантовой эффективностью.

1. Почему именно при использовании фосфоресцентных молекулярных материалов существует принципиальная возможность добиться 100 % внутренней квантовой эффективности в OLED? (1 балл) Какие существуют альтернативы электролюминесцентным материалам на основе фосфоресцентных комплексов иридия (III) и платины (II), для которых также теоретически возможно достижение 100 % внутренней квантовой эффективности? (3 балла)

2. Можно ли создать «белые» OLED с использованием в качестве эмиссионных слоев электролюминесцентных материалов на основе квантовых точек селенида кадмия? (2 балла) Предложите методы их получения (2 балла).

3. Каковы основные ограничения на внешнюю квантовую эффективность OLED? (2 балла) Можно ли добиться ее увеличения в предложенных авторами OLED без изменения общей структуры и состава слоев? (2 балла)

4. Предложите материалы, которые могут заменить наиболее широко используемый в настоящее время материал анода — «индий-оловянный оксид» (ITO). (3 балла) Какой технологической стадии это позволит избежать? (1 балл)

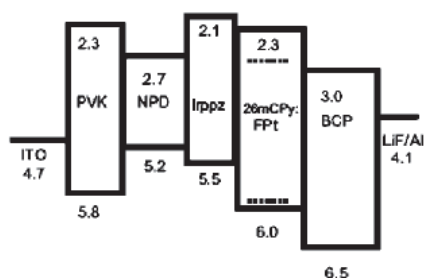
5. Почему в OLED необходимо использовать тонкие, «наноразмерные», пленки (4 балла)?

Предисловие к решению

Проблема создания высокоэффективных «белых» светодиодов является в настоящей момент важной и с фундаментальной, и с прикладной точек зрения. «Белые» светодиоды уже производятся коммерчески и находят применение в большом количестве устройств. Белое светодиодное освещение используется в разных областях: многоцветные табло и дисплеи; наруж-



Картинка из будущего (фото с сайта Трансгуманизм)



Гетероструктура OLED

ная реклама; интерьерная подсветка домов или освещение ландшафта; «здоровое» освещение, устраняющее некоторые из побочных физиологических и психологических эффектов, вызываемых традиционным освещением; подсветка дисплеев портативных электронных приборов; освещение транспортных средств, карманные фонарики, автомобильное освещение и даже... прожектора. Особенности светодиодов позволяют производить не только белый свет, но и широкую смесь цветовых оттенков с использованием специального управления, тем самым создавая различные цветовые эффекты. В настоящее время потребление белых светодиодов составляет более 50 % от общего потребления светодиодов высокой яркости. Световая эффективность, измеряемая в люменах на ватт (лм/Вт, lm/W) — величина, используемая для определения эффективности преобразования энергии в свет. Обычные лампы накаливания работают в диапазоне 10–15 лм/Вт. Эффективность светоотдачи новейших светодиодов достигает 150 лм/Вт (световой поток ~10 лм с цветовой температурой 4600 К при силе тока 20 мА). Это более чем на порядок, выше по сравнению с лампами накаливания, в ~2 раза выше, чем у современных люминесцентных ламп и даже лучше соответствующих показателей натриевых ламп высокого давления, до сих пор являющихся рекорсменами по эффективности источников света среди традиционных ламп. Основными преиму-

ществами белых светодиодов как новых источников белого света являются:

- долговечность и рекордные коэффициенты полезного действия,
- малое тепловыделение и низкое рабочее напряжение;
- высокая механическая прочность и надежность;
- отсутствие разогрева или высоких пусковых напряжений при включении, безынерционность включения/выключения;
- регулировка яркости и цвета в полном динамическом диапазоне;
- компактность и удобство в установке;
- неиспользование опасных веществ (ртути и пр.).

Американские специалисты подсчитали, что при переходе на светодиодные источники света будет ежегодно экономиться около 170 млрд. кВт·ч электроэнергии; совокупная экономия к 2025 г. может составить \$87 млрд., а сэкономленная мощность — 17,2 ГВт, что эквивалентно 29 новым электростанциям по 600 МВт.

Когда свет от всех частей цветового спектра накладывается друг на друга (то есть все цвета присутствуют), совокупная смесь кажется белой. Это так называемый полихроматический белый свет. Основными цветами, из которых можно получить все оттенки, являются красный, зеленый и синий (RGB). На данный момент большинство выпускаемых белых светодиодов и построено по принципу сочетания синего излучения полупроводникового светодиода и излучения соответствующих люминофора(ов)/фосфоров. Естественный («холодный») белый свет с цветовой температурой выше 4000 К получают применением желтого или желто-зеленого люминофора. Для того, чтобы получить «теплый» белый свет, необходимо использовать смесь желтого, зеленого и красного люминофоров или люминофора с более широким, чем обычно, спектром излучения, характеризующегося эффективной длиной волны в оранжевой области спектра.

Таким образом, существует несколько способов получения белого света от светодиодов. Первый — смешивание цветов по технологии RGB. На одной матрице размещаются красные, синие и зеленые светодиоды, излучение которых смешивается при помощи оптической системы. Во втором способе желтый (или зеленый и красный) люминофор наносится на синий светодиод, в результате два или три излучения смешиваются, образуя белый или близкий к белому свет. Третий способ заключается в том, что на поверхность светодиода, излучающего в ультрафиолетовом диапазоне, наносятся три люминофора, излучающих, соответственно, синий, зеленый и красный свет, что, в принципе,

аналогично тому, как формируется свет в люминесцентной лампе «дневного света». В основе четвертого способа лежит использование полупроводника ZnSe. Структура представляет собой синий светодиод ZnSe (и некоторые другие), «выращенный» на подложке аналогичного состава. Активная область проводника при этом излучает синий свет, а подложка — желтый.

Белые светодиоды с люминофорами (phosphor-converted LEDs) существенно дешевле, чем светодиодные RGB-матрицы (в пересчете на единицу светового потока), и позволяют получить хороший белый цвет, однако у таких светодиодов меньше, чем у RGB-матриц, светоотдача из-за потерь при преобразовании света в слое люминофора; во-вторых, достаточно трудно точно проконтролировать равномерность нанесения люминофора в технологическом процессе; в-третьих — люминофор стареет, причем быстрее, чем сам светодиод. Белые светодиоды ZnSe работают при напряжении 2,7 В и устойчивы к статическим разрядам, позволяют излучать свет в гораздо более широком диапазоне цветовых температур, чем устройства на основе GaN (3500–8500 К по сравнению с 6000–8500 К).

Расширение производства и использования белых светодиодов для указанных выше целей планируется и в Российской Федерации, что становится еще более актуальным в связи с созданием Государственной корпорации Роснано и в связи с принятием ряда государственных программ по коммерциализации результатов внедрения нанотехнологий.

Решение

(основано на решении Е. А. Смирнова, 1 место на Интернет-олимпиаде)

1. Стоит обратиться к механизму фосфоресценции, в частности, и люминесценции, в общем. Люминесценция обусловлена испусканием фотонов при переходе системы (молекулы или атома) из возбужденного состояния той же мультиплетности, что и основное состояние. Время люминесценции составляет $\sim 10^{-9}$ с. Фосфоресценция — длительное свечение, которое возникает при переходе в основное из возбужденного состояния иной мультиплетности. Такой переход происходит с нарушением спинового правила отбора, т. е. является запрещенным переходом. После возбуждения молекула может вернуться в основное состояние из возбужденного двумя путями (рис. 1), переходы 1 (с испусканием фотона) и 3 (без испускания фотона), переход 2 соответствует безызлучательному переходу на нижележащий колебательный подуровень). То есть существует некоторое количество безызлучательных переходов (переход 3), которые будут снижать внутреннюю квантовую эффективность, тогда как переход 4 (рис. 1) позволяет этого избежать. Таким образом, система избавляется

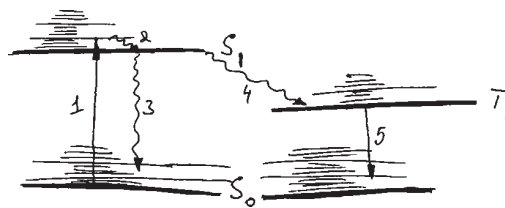


Рис. 1. Схематическое изображение переходов электронов в молекуле (жирная черта означает электронный уровень, тонкие — колебательные и вращательные уровни энергии)

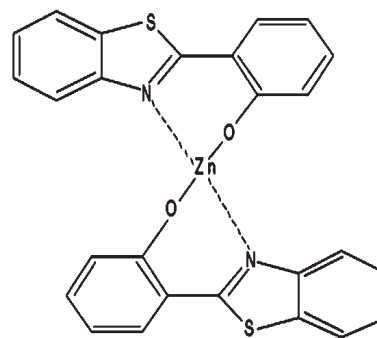


Рис. 2. Строение $Zn(BTZ)_2$

от избыточной энергии только переходом 5. Как следствие, теоретически можно добиться 100 % внутренней квантовой эффективности. Для изготовления OLED в основном используются хелаты металлов. Органической составляющей таких комплексных соединений являются гетеро-производные циклических непредельных углеводородов. Заменой выше указанных материалов могут служить соединения цинка, алюминия, галлия, тербия (например, $Zn(BTZ)_2$ (рис. 2) или $Tb(acac)_3Ph$). При правильной подборке органических комплексообразователей 100 % внутренняя эффективность, в принципе, достижима.

Альтернативные ответы участников:

— При рекомбинации инжектированных носителей заряда в OLED образуется в 3 раза больше триплетных экситонов, чем синглетных. Синглетные экситоны вызывают флуоресценцию, а триплетные — фосфоресценцию. Поэтому, чтобы добиться 100 % внутренней квантовой эффективности, в OLED необходимо использовать фосфоресцентные молекулярные материалы, которые действуют как акцепторы триплетных экситонов и имеют высокий квантовый выход при комнатной температуре. Указанным требованиям удовлетворяют октаэтилпорфирин платины и комплексы иридия с производными пиридина. Однако исследования переноса энергии электронного возбуждения показали, что электрофосфоресценция этих соединений не возбуждалась в результате захвата триплетных экситонов, а возникала при рекомбинации электронов с дырками, захваченными указанными молекулярными материалами. При этом суще-

ственное увеличение квантовой эффективности электролюминесценции в основном обуславливается улучшением баланса между концентрациями электронов и дырок, инжектированных в излучающий слой. В качестве альтернативы электролюминесцентным материалам на основе фосфоресцентных комплексов иридия (III) и платины (II) перспективно использовать металл-органические координационные соединения на основе редкоземельных элементов (III), например, разнолигандные комплексы тербия $Tb(Sal)_3(TOPO)_2$ ($HSal$ — салициловая кислота, $TOPO$ — 3-(н-октил)-фенилоксид), а также комплекс европия с 1,3-дифенил-1,3-пропандионом и 1,10-фенантролином $[Eu(DBM)_3phen]$. К сожалению, последний электролюминесцентный материал характеризуется невысокой стойкостью к деградации при возбуждении.

— Внутренняя квантовая эффективность определяется соотношением числа испущенных фотонов к числу инжектированных электронов. Свечение OLED возникает при рекомбинации электронов и дырок в слое электролюминесцентного вещества. Перенос электронов происходит через нижнюю свободную молекулярную орбиталь электролюминесцентного вещества (аналог зоны проводимости в полупроводниках). Перенос дырок — через высшую занятую молекулярную орбиталь (аналог валентной зоны). Подвижность электронов и дырок определяет их рекомбинацию и, в конечном итоге, внутренний квантовый выход. При создании OLED возникает проблема подбора материала электродов с работами выхода, соответствующими значениям энергии нижней свободной молекулярной орбитали и высшей занятой молекулярной орбитали. У большинства подходящих в качестве активного слоя веществ подвижности электронов и дырок сильно отличаются, и это приводит к дисбалансу их потоков и снижению квантовой эффективности. Одним из путей решения проблемы является использование фосфоресцирующих веществ, время фосфоресценции которых превосходит время флуоресценции, что позволяет уменьшить дисбаланс в потоках электронов и дырок и увеличить квантовый выход.

— Можно добиться квантовой эффективности больше 100 % при использовании материалов, способных к «фотонному умножению» (размножение электронно-дырочных пар в полупроводниках, ступенчатые внутрицентровые или кроссрелаксационные межзонные переходы в редкоземельных ионах). При эффективности больше 100 % люминесцентный материал должен охлаждаться, а путем подвода дополнительной тепловой энергии можно поддерживать высокую эффективность.

2. В принципе, такое возможно, так как существуют квантовые точки с длиной волн

испускаемого излучения, соответствующего синему и ближнему УФ диапазону. Так как селенид кадмия является полупроводником *n*-типа, то структура такого OLED будет следующей: анод — ITO-транспортный слой дырок — квантовые точки — транспортный слой электронов — катод. Таким образом, нанеся квантовые точки на подложку и покрыв получившийся OLED люминофором, получаем как раз белое (или почти белое) излучение. (*Прим. ред: в настоящее время все же рассматривают прямой, безлюминофорный вариант с использованием квантовых точек, испускающих излучение в дополнительных цветах по схеме «красный-зеленый-голубой» (см. Предисловие к решению), при этом академик РАН Ж. И. Алферов считает, что это будет сделано в течение ближайшей пятилетки. Получение квантовых точек рассмотрено в следующей задаче).*

Альтернативные ответы участников:

— Создание «белых» OLED с использованием в качестве эмиссионных слоев электролюминесцентных материалов на основе квантовых точек селенида кадмия возможно. Для этого нужно взять смесь квантовых точек с разным диаметром, что при люминесценции даст практически весь спектр видимого излучения на одном и том же веществе. Квантовые точки CdSe можно получить, например, методом коллоидной химии путем конденсационного роста фазы CdSe в присутствии поверхностно-активного вещества (ТОРО), адсорбированного на поверхности растущих частиц и регулирующего скорость их роста. Оболочка из ТОРО в дальнейшем может быть удалена отмывкой в пиридине и вакуумной сушкой. Так можно осадить квантовые точки и прочно связать их с твердой подложкой. Можно получать квантовые точки и наносить многослойные пирамидальные слои методом молекулярно-лучевой эпитаксии. (*Прим. ред.: в принципе, необходимо будет брать смесь квантовых точек, но, возможно, различного состава, поскольку точки должны излучать не только в дополнительных цветах и при соответствующих интенсивностях, что в той или иной мере достигается за счет изменения их диаметра, но и делать это при возбуждении в «ближних условиях», например, при одном и том же напряжении на электродах. Спектры возбуждения даже у квантовых точек одного и того же состава, но различного размера, могут не совпадать).*

3. Одним из основных ограничений является недостаточная прозрачность материалов, из которых состоит светодиод, вследствие чего часть излучения поглощается. Другой причиной является недостаточно гладкая, дефектная поверхность слоев, что может очень сильно снижать эффективность OLED. Третья причина — веро-



ятностный характер перехода с синглетного на триплетный энергетический уровень, что при большом количестве возбуждений молекулы будет влиять на квантовый выход. Возможно, что оптимизация конструкции самого диода сможет повысить квантовую эффективность.

Альтернативные ответы участников:

— Квантовая эффективность OLED часто ограничена из-за отсутствия достаточно сбалансированного биполярного электрон-дырочного транспорта. Особенно это относится к однослойным OLED, в которых электрон-дырочная рекомбинация происходит вблизи одного из электродов (в большинстве случаев — у катода), что приводит к тушению возбужденных состояний на металлической поверхности. Предпринимаются усилия синтезировать новые электролюминесцирующие материалы с близкими подвижностями электронов и дырок в них, что имеет решающее значение для работы OLED. Эффективный биполярный транспорт электронов и дырок, удачное относительное расположение электронных уровней (HOMO, LUMO) используемых материалов, облегчающее инжекцию электронов и дырок с поверхности электродов в электролюминесцентный материал (энергетические барьеры инжекции электронов из катода и дырок из анода должны быть равны), а также возможность удержания генерированных экситонов в светоизлучающей зоне — обеспечивают высокую квантовую эффективность OLED. Без изменения общей структуры и состава слоев повышения квантовой эффективности частично можно добиться за счет уменьшения толщины слоев, что уменьшит время транспорта электронов и дырок, увеличит срок службы диода. Еще один способ — увеличить напряжение между анодом и катодом. Это приведет к увеличению потока инжекции электронов и дырок, но может сократить срок службы диода за счет деградации электролюминесцентного материала. Внешняя квантовая эффективность определяется оптическими потерями в OLED. Ограничения на квантовую эффективность накладывает температура, конструкционные особенности и свойства используемых материалов. По конструкционным особенностям OLED после слоя электролюминесцентного материала идет слой обеспечивающий транспорт дырок, затем слой «индий-оловянного оксида», а затем стекло. Фотоны, образующиеся в процессе рекомбинации электронов и дырок, для выхода из OLED должны пройти 3 слоя: слой, обеспечивающий транспорт дырок, затем — слой «индий-оловянного оксида», а затем — стекло. Соответственно, снижение квантового выхода будет обусловлено потерями в этих слоях. Необходимо подбирать материалы для этих слоев не только по критериям обеспечения необходимых характери-

стик процессов светоизлучения, но и исходя из уменьшения поглощения в этих слоях фотонов.

4. Недавно были получены OLED без использования ITO (*Прим. ред.: к классу прозрачных проводящих оксидов, кроме достаточно дорогого оксида индия, легированного диоксидом олова, ITO, относятся и другие гетероэпитаксиально легированные оксиды, например, оксид цинка, легированный цирконием (ZZO) или галлием (GZO), индий-цинковый оксид (IZO) и др.*). Предложенный вариант заключается в использовании полупрозрачных металлических анодов, полученных с помощью «нанопечатной» литографии (nanoimprint lithography-NIL). Прозрачность и электрическая проводимость зависят друг от друга. Таким образом, при повышении проводимости снижается прозрачность и наоборот. Однако NIL-технология позволяет получать медные наносетки с достаточной проводимостью и оптимальной прозрачностью. К тому же, это ощутимо снижает стоимость таких OLED, поскольку индий — недорогой металл. Для того, чтобы работал OLED, на ITO необходима очень гладкая, ровная поверхность, без дефектов, иначе эффективность значительно снижается. Скорее всего эта «нежелательная» технологическая стадия заключается в подготовке особо чистых веществ и нанесении их в вакууме на поверхность подложки.

5. OLED состоит фактически из одного дырочного «транспортного слоя» и одного электрон-транспортного слоя, образующих так называемый гетеропереход. «Дырки» с анода и электроны с катода мигрируют в этих транспортных слоях, пока не образуют экситон, который затем релаксирует, давая электролюминесцентное свечение. Следовательно, необходимо иметь тонкие слои, иначе выход квантов света будет практически нулевым. Дырки и электроны «заблудятся» в большом, объемном материале: произойдет рассеивание энергии другим путем, нежели испускание фотона.

Альтернативные ответы участников:

— Использование тонких наноразмерных пленок необходимо, чтобы уменьшить напряжение питания OLED для транспортирования носителей зарядов, снизить потребляемую мощность, увеличить квантовую эффективность OLED за счет снижения тепловых потерь и безызлучательного превращения экситонов. Кроме того, при увеличении толщины OLED падает КПД за счет увеличения взаимодействий сгенерированного излучения с веществом слоев OLED, прежде чем излучение покинет диод.

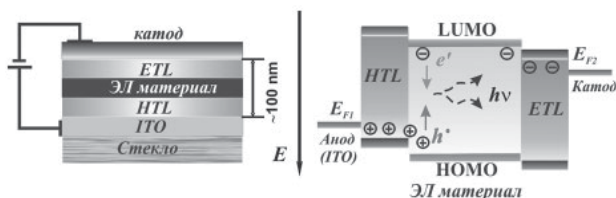
— Если слой электролюминесцентного материала будет толстым, то возрастут потери, связанные с поглощением и переизлучением образующихся при рекомбинации электронов и дырок фотонов. Поэтому этот слой должен быть

по толщине таким, чтобы, с одной стороны, обеспечить оптимальную скорость рекомбинации (скорость притока электронов и дырок должна быть равна скорости их рекомбинации), а с другой стороны, не давать эффекта переизлучения поглощенных фотонов. Величину слоев, обеспечивающих транспорт электронов и дырок, необходимо выбирать таким образом, чтобы обеспечить в слое электролюминесценции равенство потоков электронов и дырок, т. к. их подвижность может быть различной. Слой «индий-оловянного оксида», являясь прозрачным материалом, выполняет роль анода. И его толщину можно выбрать исходя из условия минимальности поглощения в нем фотонов.

— При уменьшении толщины пленки происходит: увеличение плотности заряда на границе ЭЛ/НТЛ, что приводит к увеличению вероятности туннелирования электронов, устранению тушения экситонов и захвата носителей заряда, уменьшению шероховатости пленки, также уменьшается вероятность присутствия кристаллических включений. Все эти характеристики позволяют добиться повышения квантовой эффективности OLED.

Примечания к задаче 12

OLED представляет собой «сэндвичевую структуру» толщиной ~100 нм и обычно состоит, помимо электродов, из слоев материалов с электронной (Electron Transport Layer, ETL), дырочной (Hole Transport Layer, HTL) проводимостью и электролюминесцентного (ЭЛ) материала.



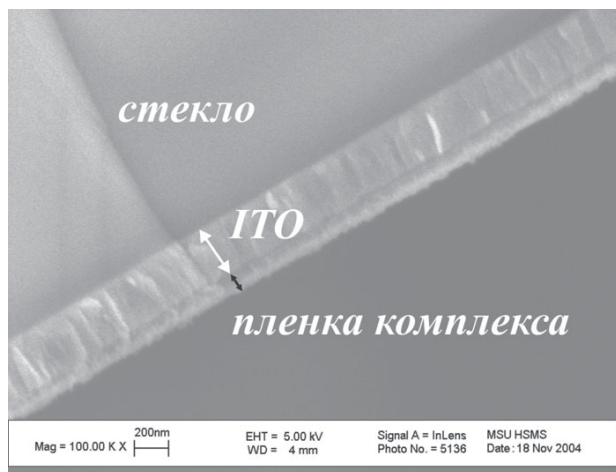
Свечение OLED возникает при пропускании электрического тока сквозь структуру устройства (электролюминесценция). Транспорт электронов происходит через нижнюю свободную молекулярную орбиталь (LUMO) вещества ЭЛ-материала, которая аналогична зоне проводимости (E_c) в полупроводниковых материалах; транспорт дырок — через высшую занятую молекулярную орбиталь (НОМО), сходную с валентной зоной (E_v) в полупроводниках. Эффективность транспорта электронов и дырок определяется подвижностью обоих зарядовых потоков в слое ЭЛ-материала, которая, в свою очередь, оказывает влияние на квантовую эффективность OLED. Достаточно часто оказывается трудным подобрать материалы электродов с работами выхода, соответствующим значениям НОМО и LUMO ЭЛ-материала, что не позволяет полу-

чать OLED с высокой квантовой эффективностью люминесценции и временем жизни. У большинства же подходящих в качестве активного слоя веществ сильно отличаются подвижности электронов и дырок, что приводит к дисбалансу электронного и дырочного токов, и, как следствие, квантовая эффективность OLED оказывается низкой. Для устранения проблем, возникающих при создании однослойных OLED, структура устройства может быть дополнена введением ETL и HTL.

Преимущество использования мониторов на основе технологии OLED по сравнению с мониторами, используемыми в настоящее время, состоит в том, что они обладают высокой яркостью (>100000 Кд/м²), контрастностью (1:1000), имеют широкий угол обзора ($>170^\circ$), высокую эффективность электролюминесценции (>22 Лм/В), низкое рабочее напряжение (≤ 5 В), малое время отклика (≤ 1 мсек), кроме того, такие мониторы стабильно работают в широком интервале температур ($-20 \dots 100^\circ\text{C}$), они тонкие, легкие, прочные и удобные. Усовершенствованию технических характеристик OLED способствует не только модернизация технологий их создания, но и использование новых ЭЛ-молекулярных материалов, проявляющих высокую эффективность люминесценции, термическую и химическую стабильность. Явление электролюминесценции описано для соединений различных классов. Для органических материалов ЭЛ известна с 1962 г., когда она впервые была продемонстрирована в работе М. Роре на кристаллах антрацена. Однако настоящий «бум» в области создания OLED на основе органических соединений начался в 1987 г. с момента создания С. W. Tang и S. A. Van Slyke многослойного устройства на основе комплекса алюминия с 8-гидроксихинолином. Яркость этого устройства составляла 1000 Кд/м² при величине приложенного напряжения 10 В, а квантовая эффективность — 1 % фотон/электрон (т. е. происходит испускание одного фотона в результате инжекции 100 электронов). В настоящее время металл-органические координационные соединения (КС) можно считать одним из наиболее перспективных классов соединений, которые могут быть использованы как ЭЛ-материалы в структуре OLED.

Для получения тонких пленок материалов слоев, входящих в структуру OLED, используют методы осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) в случае летучих соединений, или центрифугирования раствора комплекса на подложку, для нелетучих соединений. Одной из важных характеристик OLED является время жизни, которое зависит от рабочего напряжения и качества покрытия материалов слоев, входящих в структуру устройства. К качеству поверхности тонкопленочных материалов

предъявляют следующие требования: сплошность, отсутствие кристаллических включений и гладкость.



Пленка ЭЛ материала. Микрофотография пленки разнолигандного комплекса тербия — $Tb(Sal)_3(TOPO)_2$ (HSal — салициловая кислота, TOPO — три(н-октил)фосфиноксид), полученного методом центрифугирования на подложке стекло/ITO, толщина пленки ~70 нм, источник зеленого света.

Список литературы

1. Eliseeva S., Kotova O., Mirzov O., Anikin K., Lepnev L., Perevedentseva E., Vitukhnovsky A., Kuzmina N. Electroluminescent properties of the mixed-ligand complex of terbium salicylate with triphenylphosphine oxide // *Synthetic Metals*. 2004. Vol. 141. № 3. P. 225–230.

2. Кузьмина Н. П., Елисева С. В. Фото- и электролюминесцентные свойства координационных соединений РЗЭ(III) // *Журн. неорган. химии*. 2006. Т. 51. № 1. С. 80–96.

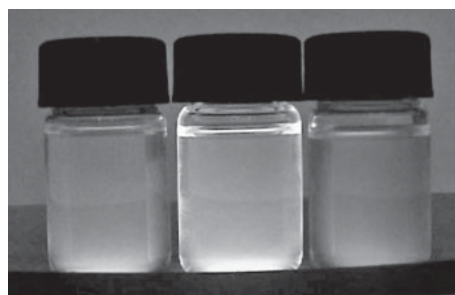
13. «Происки невнимательного студента» (максимум 25 баллов, студенческий и аспирантский уровень, автор английской версии — проф. А. А. Вертегел, Клемсон-университет, США, перевод и адаптация — проф. Е. А. Гудилин, Химфак-ФНМ МГУ, иллюстрации — доц. Р. Б. Васильев. ФНМ МГУ).

Студент попытался приготовить квантовые точки состава CdSe с высоким выходом люминесценции. Он нагрел TOPO («триоктил-фосфин-оксид») и растворил требуемое количество триоктилфосфина и диметилкадмия, однако совершенно случайно добавил сульфид триоктилфосфина вместо селенида триоктилфосфина. После того, как наночастицы выросли до ~2 нм в диаметре, студент осознал свою ошибку и попытался немедленно остановить реакцию. В попытке это сделать и спасти эксперимент он перенес наночастицы в TOPO, добавил на этот раз правильный

реагент — селенид триоктилфосфина — и со спокойной совестью продолжил нагревание реакционной смеси. После того, как наночастицы доросли до ~4 нм в диаметре, он окончательно остановил синтез и попытался измерить квантовый выход люминесценции полученных квантовых точек. К его глубочайшему сожалению, люминесценция у полученных наночастиц отсутствовала.

- Каков механизм формирования квантовых точек в указанных превращениях? (5 баллов)
- За счет чего наблюдается люминесценция в квантовых точках? (3 балла)
- Как студент останавливал реакции и почему это ему удавалось сделать? (2 балла)
- Почему у полученных наночастиц отсутствовала люминесценция? (5 баллов)
- Что бы Вы посоветовали студенту, чтобы все-таки получить люминесцирующие наночастицы с высоким квантовым выходом из уже полученных им наночастиц, чтобы исправить ситуацию и получить зачет у профессора по спецпрактикуму? (5 баллов)

Как можно было бы ковалентно привязать молекулу белка к таким наночастицам — маркерам (объясните коротко основные стадии предложенной Вами методики)? (5 баллов)



Люминесценция ПРАВИЛЬНО полученных квантовых точек селенида кадмия

Решение

Авторское условие и решение (для американских студентов, обучающихся у проф. А. А. Вертегела (США), для них же дана и разбалловка, отличающаяся от величины баллов на Интернет-олимпиаде).

«A graduate student attempted to prepare highly luminescent CdSe nanoparticles. He heated TOPO and dissolved the required amount of trioctylphosphine and dimethylcadmium in it but accidentally added trioctylphosphine sulfide instead of trioctylphosphine selenide as the source of selenium. After nanoparticles grew to approximately 2 nm in diameter, he noticed the mistake and immediately stopped the reaction. In attempt to save the experiment he redispersed the nanoparticles in TOPO, added trioctylphosphine selenide, and continued heating the reaction mixture. After nanoparticles grew to approximately 4 nm in diameter,

he stopped the synthesis and attempted to measure the quantum yield of their luminescence; however, no luminescence has been detected (14 points).

A. How the student stopped the reactions?

B. Why luminescence has not been observed for nanoparticles grown by the student?

C. If you were the student's advisor, what would you suggest him to do to obtain luminescent nanoparticles with high quantum yield from the nanoparticles he has already made?

D. How would you covalently attach a protein molecule to the latter nanoparticles? Describe steps of the attachment and give a brief rationale for each of the steps.»

Solution:

A. He used size-selective precipitation, which involves using a new solvent which dissolves well in TOPO but does not dissolve nanoparticles. For example, methanol can be such a solvent.

B. The student obtained core-shell nanoparticles with CdS core and CdSe shell. Bandgap of CdS is larger than that of CdSe; thus after excitation by light all holes and electrons (= excitons) are localized near the surface of nanoparticles. These excitons can easily lose energy through collisions with stabilizer and solvent molecules present on the interface of nanoparticle with solution, rather than through emission. That results in low quantum yield (QY).

C. What is necessary is to add another shell with larger bandgap than that of CdSe. For instance, growing another CdS layer, as most of you suggested, will result in the increase of QY. The larger the bandgap of the material of this layer, the better, so having a ZnS shell would result in the highest QY. One person suggested to deposit ZnS — congratulations, you will make a great advisor.

D. Covalent attachment of proteins to semiconductor nanoparticles stabilized by TOPO requires hydrophilization of their surface as the first step — otherwise, they are insoluble in aqueous solution, while protein will die in non-aqueous solvent. For example, you can achieve hydrophilization by treatment with thioacetic acid HS-CH₂-COOH. It will replace TOPO stabilizer and will bind to CdSe surface through SH-groups. The surface of the nanoparticle will thus become carboxyl-terminated. On the next step, you can use carbodiimide chemistry to covalently attach NH₂-groups of your protein to carboxyl groups on nanoparticles.»

Решение участников

1) Синтез квантовых точек полупроводников типа II–VI в присутствии координирующих агентов происходит следующим образом (на примере CdSe): в триоктилфосфине [CH₃(CH₂)₇]₃P (TOP) растворяют селен для получения триоктилфосфин селенида [CH₃(CH₂)₇]₃PSe (TOP:Se).

Полученный раствор смешивают с триоктилфосфин оксидом [CH₃(CH₂)₇]₃PO (ТОРО) и кадмиевым прекурсором («предшественником») — диметилкадмием Cd(CH₃)₂. Полученную смесь прекурсоров быстро вводят в разогретую до 360 °С смесь TOP и ТОРО, через которую продувается аргон или азот. При этом происходит частичное разложение прекурсоров, раствор оказывается сильно пересыщен относительно фазы полупроводника, формирующего будущие наночастицы (в данном примере CdSe). Происходит образование большого количества зародышей CdSe одинакового размера. При этом важную роль играют ТОРО и TOP — они координируют продукты разложения прекурсоров и зародыши, предотвращая их «слипание» и быстрый рост. ТОРО координируется к Cd через кислород, а TOP координирует селен в составе наночастиц. Под словом «координируют» в современном представлении о механизме данного процесса понимается динамическое тепловое равновесие, когда вся поверхность наночастицы покрыта молекулами координирующего агента, однако такие молекулы могут «уходить» на короткое время с поверхности, открывая доступ к ядру частицы для ее роста или растворения. Вслед за стадией нуклеации смесь быстро охлаждают до температуры около 300 °С. При этом степень пересыщения снижается и процесс нуклеации становится кинетически невыгодным. На этой стадии происходит медленный рост уже образовавшихся зародышей. Для получения более узкого распределения частиц по размерам на этом этапе нужно по каплям добавлять раствор смеси прекурсоров. По ходу синтеза из реакционного сосуда отбирают аликваты, для них определяют спектральные характеристики растущих наночастиц и производят исследование этих нанобъектов на ТЕМ для определения их размера. После достижения требуемых свойств синтез останавливают охлаждением смеси. При этом координирующие агенты прочно связываются с поверхностью наночастиц, полностью блокируя их дальнейший рост. Если к полученной смеси добавить другие прекурсоры и опять нагреть ее до температуры 300 °С, за счет теплового движения равновесие координирующих агентов на поверхности частиц опять станет динамическим, и частицы продолжают расти. Таким способом можно получать наночастицы, состоящие из ядра одного материала и оболочки другого.

2) Для понимания причин люминесценции полупроводниковых квантовых точек рассмотрим структуру электронных уровней объемного полупроводника. В ней можно выделить полностью заполненную валентную зону, расположенную ниже по энергии, и зону проводимости, при низких температурах пустую. Величина энергетического зазора между этими зонами определя-



ет свойства вещества — оно может быть диэлектриком или полупроводником. В наночастице, в отличие от объемного образца, электронная структура дискретна, а не непрерывно-дискретна за счет проявления запрета Хунда. Таким образом, в квантовой частице полупроводника можно четко выделить верхний заполненный энергетический уровень (ВЗЭУ, аналог ВЗМО для молекулы) и нижний свободный энергетический уровень (НСЭУ, аналог НСМО для молекулы). При поглощении кванта света с энергией больше разности между энергиями НСЭУ и ВЗЭУ происходит переход одного из валентных электронов на более высокий энергетический уровень (НСЭУ или выше). За счет безызлучательной потери энергии электрон релаксирует до НСЭУ (а образованная им дырка релаксирует до ВЗЭУ) и отсюда переходит на ВЗЭУ. Поэтому в спектрах флуоресценции однородных полупроводниковых наночастиц ширина полосы испускания, как правило, невелика. Стоит отметить, что спектры люминесценции квантовых точек всегда сдвинуты в более коротковолновую область по сравнению с объемным полупроводником как раз из-за различия дискретной и непрерывно-дискретной электронных структур.

3) См. ответ на первый вопрос.

4) В литературе описаны случаи получения квантовых точек с ядром CdS и оболочкой из CdSe. Такие квантовые точки показывают красный сдвиг полосы испускания по сравнению с точками CdS без оболочки, однако полного тушения флуоресценции не наблюдается. Тем не менее, попробуем объяснить данный результат. Отсутствие флуоресценции может наблюдаться по нескольким причинам:

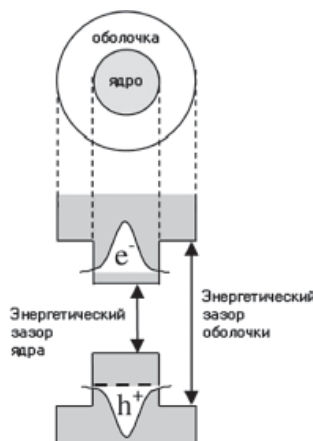
а) разница в параметрах (или даже типах) решетки для материалов ядра и оболочки создаст напряжения и дефекты, на которых происходит безызлучательная аннигиляция дырок и электронов. Однако в литературе описана масса случаев усиления люминесцентных свойств частиц CdSe при нанесении на них оболочки из CdS. Более того, кристаллографические данные говорят о том, что различие параметров решеток этих двух соединений составляет всего 5%. Следовательно, предположение о возникновении дефектов структуры неверно;

б) для того, чтобы наночастица, построенная по принципу ядро-оболочка, показывала высокие значения квантового выхода, необходимо, чтобы электроны и дырки, возникающие в результате возбуждения, локализовались в ядре (поверхностные дефекты которого компенсированы атомами оболочки) (см. рис.), так как присутствие дефектов на поверхности оболочки опять же снижает квантовый выход. Это возможно в том случае, если ВЗЭУ для ядра будет выше по энергии, чем ВЗЭУ для оболочки, а НСЭУ для ядра будет ниже НСЭУ для оболоч-

ки. Если же в реальности мы имеем обратную ситуацию, то электрон, возбужденный в ядре, за счет безызлучательной релаксации перейдет на НСЭУ оболочки, где он безызлучательно релаксирует на дефектах поверхности оболочки;

5) если наше предположение, высказанное в пункте 4б, о причинах низкого квантового выхода полученных наночастиц верно, то для того, чтобы повысить квантовый выход, необходимо нанести поверх оболочки из CdSe вторую оболочку, состоящую из CdS. В этом случае электроны, возникающие в результате возбуждения, будут локализованы в слое CdSe, имеющем теперь бездефектную поверхность и способном к эффективной флуоресценции;

6) для того, чтобы осуществить пришивку чего-либо к поверхности квантовой точки, полученной в ТОР/ТОРО, необходимо осуществить частичную замену этих координирующих агентов в защитной «шубе» точек. Это можно сделать, используя высокую склонность к образованию связей Cd-S: необходимо добавить какой-либо бифункциональный агент, содержащий тиольную группу на одном конце длинной углеводородной цепи и аминогруппу — на втором конце. Дополнительно необходимо добавить длинноцепочечный тиол, содержащий на вто-

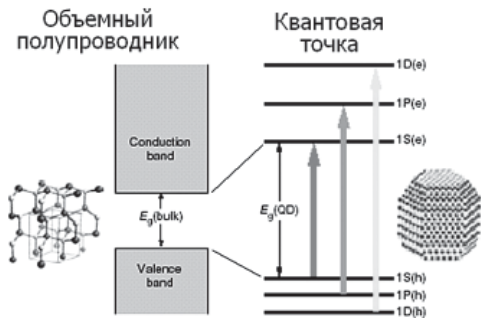


Схематическое изображение энергетических уровней и плотностей распределения электронов и дырок в квантовой точке ядро – оболочка

ром конце цепи гидрофильную голову (например, четвертичную аммониевую группу) для того, чтобы окруженные гидрофобными оболочками квантовые точки не слипались при переведении в водный раствор за счет гидрофобных взаимодействий. Обработка смесью этих агентов приведет к тому, что часть молекул ТОРО заменится на наши бифункциональные агенты, связанные с ядром частицы связью Cd-S. Далее пришиваем белки к полученным гидрофилизированным частицам, содержащим аминогруппы, используя классические методы пришивки белков, например, первичная активация этой аминогруппы хлоридом или эфиром гидроксисукцинимидом с образованием амида $[CdSe]_n$ -S-linker-NH-CO-X, обработка бис-имидом с образованием $[CdSe]_n$ -S-linker-NH-C(NH)-CH₂-

C(NH)-OCH₃ и, наконец, пришивка к белку через аминогруппу: [CdSe]_n-S-linker-NH-C(NH)-CH₂-C(NH)-NH-Белок.

Примечания к задаче 13



Различия в энергетике уровней в объемном полупроводнике и «искусственном атоме» — квантовой точке

- Наночастицы полупроводника, покрытые стабилизатором

Требования к наночастицам

- узкое распределение по размерам
- отсутствие агломерации
- пассивированная оборванных связей на поверхности

Требования к стабилизатору

- объемный «хвост»
- прочная связь с поверхностью
- средство к растворителю

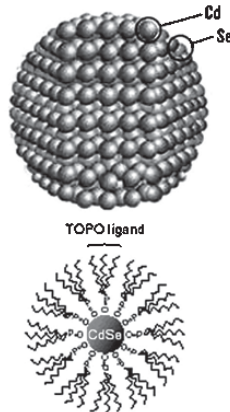
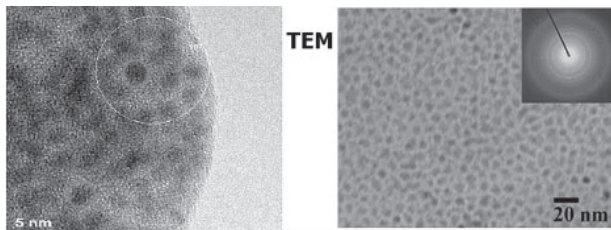
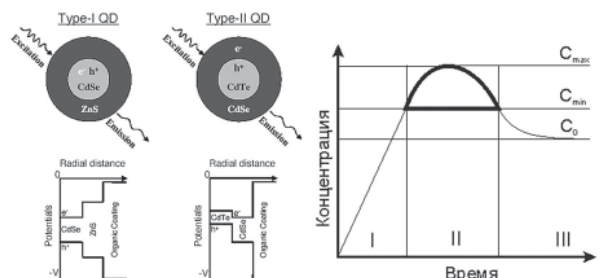


Схема строения стабилизированных поверхностно-активным веществом квантовых точек селенида кадмия



«Внешний вид» квантовых точек (просвечивающая электронная микроскопия)



- Гетеропереходы
- Квантовый выход люминесценции
- Пространственное разделение носителей заряда
- Двухэтапный синтез
- Синтез ядер при высоком пересыщении
- Синтез оболочки при низком пересыщении

Выращивание двухоболочечных квантовых точек в режиме зародышеобразования (с последующим остальдовским оствариванием)

V.Bulovic, 2002

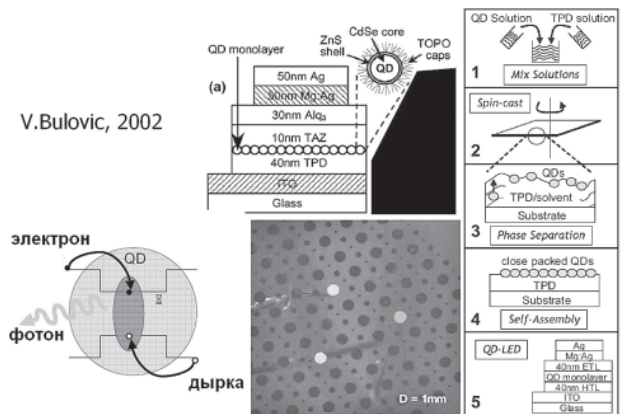


Схема использования квантовых точек в светоизлучающих светодиодах

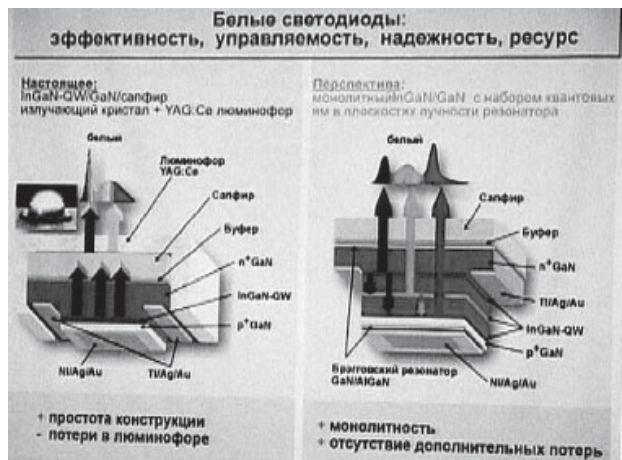


Иллюстрация из доклада лауреата Нобелевской премии академика Ж.И.Алферова на Общем собрании Российской академии наук 19 декабря 2007 г.

14. «Блиц-турнир» (максимум 50 баллов, подборка и редактирование авторских вопросов — проф. Е. А. Гудилин, Химфак-ФНМ МГУ).

В этом задании даны вопросы различного уровня и тематики. Коротко ответьте на понравившиеся Вам вопросы (не более 1000 знаков на ответ по любому из вопросов). Больше количество правильных ответов приведет к большему количеству баллов. Однако не переживайте, если Вы знаете ответы не на все вопросы!



Ответы основаны на работе А. В. Савостьяновой, призера Интернет-олимпиады.

1. Предложите методы сепарации по размерам изотропных наночастиц для трех основных размерных диапазонов — менее 10 нм, от 10 до 30 нм и более 30 нм (1 балл).

Для самых маленьких частиц (менее 10 нм) может быть использовано размерно-селективное осаждение, основанное на разности «растворимости» наночастиц различного размера. Напри-

мер, размерно-селективное осаждение ацетоном квантовых точек в оболочке из органического гидрофобного поверхностно-активного вещества, растворенных в гексане: чем больше добавлено ацетона, тем меньшие по размеру наночастицы выпадают в осадок. От 10 до 30 нм — ультрацентрифуга, мембраны (разделение по диаметрам). Более 30 нм — центрифуга, седиментация (различный размер наночастиц обуславливает их разные массы, поэтому можно разделять такие частицы в поле силы тяжести). При центрифугировании можно осажать частицы разного размера, просто изменяя скорость вращения ротора центрифуги. Для разделения может быть использована мембранная сепарация (пропускание через мембрану, например, анодированного оксида алюминия или даже мезопористого диоксида кремния, в них размеры пор можно варьировать от 100 до 5 нм, соответственно, причем диапазоны размеров пор перекрываются). Если наночастицы магнитны, то можно проводить разделение в магнитном поле (сила магнитного взаимодействия будет зависеть от размера частицы, например, она резко будет различаться для ферромагнитных и суперпарамагнитных частиц), аналогичную сепарацию можно провести и в электростатическом поле. В последнем случае разделение возможно в цилиндрическом конденсаторе достаточной длины. К смеси наночастиц различного размера можно добавить ПАВ. Чем больше наночастица, тем с большим количеством молекул ПАВ она образует мицеллу и тем больших размеров будет мицелла. Далее можно провести разделение мицелл (центрифугирование и пр.). Можно разделять наночастицы с помощью электрофореза, т. е. направленного движения коллоидных частиц под действием внешнего электрического поля. Метод основан на том, что скорость движения частиц зависит от их размера. Методами сепарации наночастиц могут быть: хроматография, установка типа «циклон», молекулярные сита и микро- и мезопористые сорбенты. При жидкостной хроматографии с использованием высокодисперсного несорбирующего гранулированного наполнителя можно разделить все три типа частиц, используя различие в скорости прохождения их через хроматографическую колонку. В установках типа «циклон» используют центробежную силу турбулентного потока, наночастицы при этом оказываются на стенках установки; управляя скоростью турбулентного потока, можно добиться разделения наночастиц по размерам. В ряде случаев для разделения наночастиц можно использовать бактерии.

2. Что такое температура плавления в применении к наночастицам? (1 балл) Какого рода фазовый переход может быть связан с плавлением наночастиц? (1 балл)

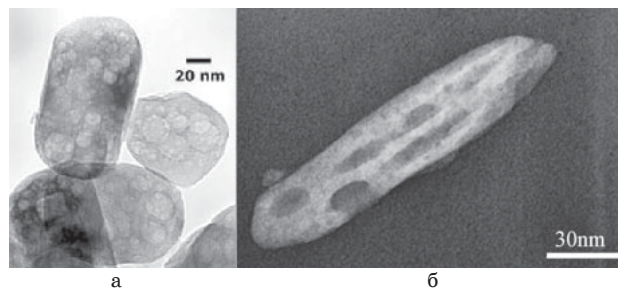
В этом вопросе не было и нет единства среди исследователей (и, разумеется, его не было среди участников олимпиады). Самый простой ответ заключается в том, что температура плавления для наночастиц — это температура, при которой амплитуда тепловых колебаний атомов превышает некоторое критическое значение, в результате чего происходит их разупорядочение с разрушением упорядоченности, при таком рассмотрении можно по-прежнему считать (как и для объемной фазы), что это фазовый переход первого рода. Плавление наноматериалов может происходить на сотни градусов ниже плавления макрофазы (например, температура плавления наиболее исследованных наночастиц золота с диаметром около 30 нм составляет 800 К, в то время как для объемного материала эта величина вошла во все справочники и составляет 1338 К). Однако стоит отметить, что при очень малых размерах понятие плавления вообще становится условным, т. к. трудно определить, чем принципиально кластер атомов в жидкой фазе будет отличаться от наночастицы. Согласно модели жидкой оболочки, предполагающей, что кристаллическое ядро радиуса r наночастицы окружено жидкой оболочкой толщины $h = R - r$ (R — наружный радиус наночастицы), температура плавления — это температура (интервал температур), при которой увеличивается h . Подобные изменения в наночастицах отвечают специфическому фазовому переходу, при котором двухфазная система переходит в гомогенную систему (жидкость). Наверное, в этом случае плавление будет переходом второго рода, так как происходит сразу во всей наночастице, и никакую поверхность раздела фаз в нее ввести нельзя. Самый кардинальный ответ заключается в том, что понятие «температура» (оно является статистической величиной) вообще нельзя применить к наночастицам как таковым, поскольку в них мало атомов.

3. Где нельзя применить наноматериалы и какие материалы вредно получать в ультрадисперсном состоянии? (2 балла)

Вопрос, в принципе, был связан с нанотоксикологией и наличием у наночастиц чрезвычайно высокой реакционной способности. Кроме того, можно было показать, что в случае перехода к наночастицам во многих случаях теряются свойства, вызываемые доменной структурой материала (суперпарамагнетизм, падение диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков, потеря сверхпроводимости сверхпроводниками 2 рода, требующими центры пиннинга вихрей Абрикосова и т. д.). Поэтому вредно получать материалы в дисперсном состоянии в тех случаях, когда важна химическая «инертность» материала. В то же время, ультрадисперсные частицы (пирофорные и пр.) могут использоваться для подрыв-

ва облака вакуумной бомбы и создания взрывчатых веществ. Взрывы угольной пыли и муки в прошлом часто приводили к жертвам на шахтах и мукомольных предприятиях. Мельчайшие частицы могут попадать в легкие и вызывать аллергические реакции иммунной системы человека, а также возникновение раковых заболеваний (асбестоз, антрацитоз, цинкоз, силикоз и т. д.). Пока сомнительно применение наноматериалов в медицинских и биологических целях. Наночастицы имеют достаточно малые размеры для того, чтобы проникать через клеточные мембраны, и вместе с тем — достаточно большие, чтобы оказывать негативное влияние на нормальные биологические процессы. И хотя уже сейчас наночастицы начинают активно использоваться в электронике, косметике и химических производствах, сведений об их взаимодействии с клетками и окружающей средой до сих пор мало. Аналогичные проблемы возникают и при использовании наночастиц в пищевой промышленности.

4. *Может ли наночастица быть мезопористой с точки зрения терминологии IUPAC? (1 балл)*



Мезопористые наночастицы: а — диоксида титана (ФНМ МГУ), б — оксида железа (III)

Задача основана на существующей путанице в номенклатуре. Под мезопористостью подразумевается то, что в материале существуют поры различного размера в широком диапазоне, например, от 1 до нескольких сотен нм. Размер наночастицы составляет менее 100 нм. Поэтому наночастица, в принципе, может быть мезопористой, если мезопоры имеют размер около десятка нанометров, что вполне возможно.

5. *Почему наночастицы нельзя разглядеть в оптический микроскоп? (1 балл)*

Размеры нанообъектов, как правило, меньше длин волн оптического диапазона (от 380 нм (УФ-граница) до 780 нм (ИК-граница)). Явления дифракции не позволят получить в этом случае никакого четкого изображения, поскольку предельное разрешение микроскопа не может быть лучше половины длины волны освещающего объект света. Исключением является ближнепольный «оптический» микроскоп, который использует несколько иной принцип, для него можно повысить разрешение приблизительно на

порядок. Так, если заставить свет пройти через диафрагму диаметром 50–100 нм и приблизить ее на расстояние нескольких десятков нанометров к поверхности исследуемого образца, то, перемещая такой «источник света» по поверхности от точки к точке (и обладая достаточно чувствительным детектором), можно исследовать оптические свойства данного образца в локальной области, соответствующей размеру отверстия. Именно так устроен сканирующий ближнепольный оптический микроскоп (СБОМ). Роль отверстия (субволновой диафрагмы) обычно выполняет оптоволокно, один конец которого заострен и покрыт тонким слоем металла, везде, кроме небольшой области на самом кончике острия (диаметр «незапыленной» области как раз составляет 50–100 нм). С другого конца в такой световод поступает свет от лазера.

6. *Какие наночастицы содержит сажа и платиновая чернь? (1 балл)*

Платиновая чернь — это порошок платины с размером частиц 20–40 мкм, обычно получаемый химическим восстановлением или термическим разложением гексахлорплатиновой кислоты или ее солей; он может содержать различные кластеры платины существенно меньших размеров. Платиновая чернь находит большое количество применений — в основном, каталитических. В обычной саже могут содержаться нанотрубки (в различных вариантах), фуллерены, графит, графен, карбин и т. д.

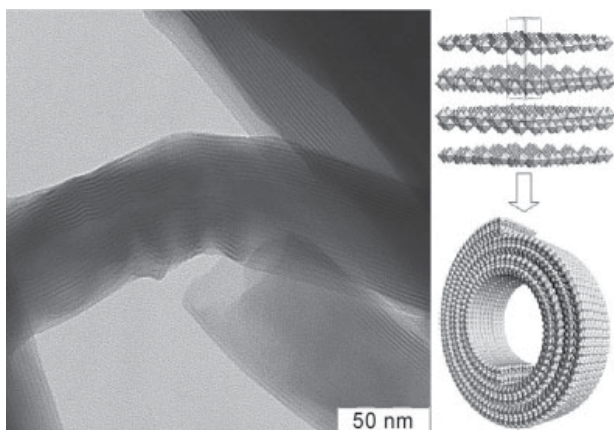
7. *Какие дефекты могут быть и какие не должны существовать в наночастицах? (1 балл)*

В наночастицах нет точечных дефектов, которые быстро перемещаются к поверхности — основному двумерному дефекту наночастиц. Трудно говорить применительно к наночастицам о возможности существования в них дислокаций и двойников, т. к. характерные размеры таких дефектов существенно превосходят размеры наночастиц. Таким образом наночастицы практически бездефектны, если не считать «оборванных связей» на их поверхности. Разумеется, в наночастицах могут находиться примесные атомы, однако они также могут быть локализованы в поверхностном слое, так как наличие любых дефектов еще сильнее повышает свободную энергию наночастиц, которые и так являются неравновесным состоянием вещества.

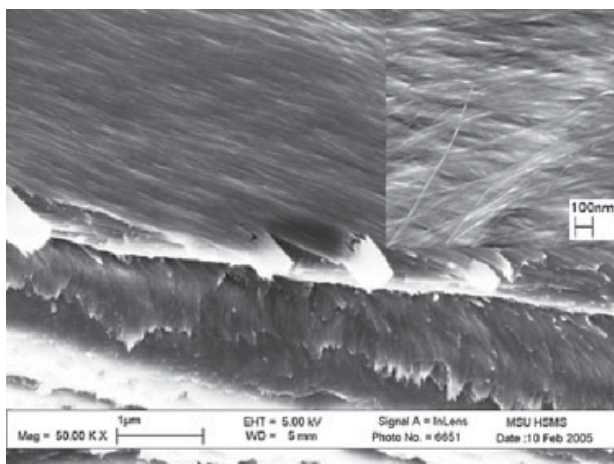
8. *Ксерогель пентоксида ванадия и нанотрубки оксида ванадия дают четкие спектры рентгеновской дифракции. Можно ли эти материалы считать моно- или поликристаллическими? (1 балл)*

Монокристаллы обладают достаточно большой по протяженности совершенной трехмерно-упорядоченной структурой. Весь образец вещества, являющегося монокристаллом, не имеет внутри себя границ раздела между отдельными частями, и может быть размножен из одной и

той же элементарной ячейки с использованием операций симметрии, отражающих принадлежность кристалла к той или иной федоровской пространственной группе. Поликристаллические образцы состоят из отдельных кристаллитов («монокристалликов», блоков мозаики), разделенных границами (как правило, имеющими большое число различных дефектов). Нанотрубки состоят из ванадий-кислородных слоев, перемежающихся со стабилизирующими их молекулами поверхностно-активных веществ (темплатов), свернутых, как правило, в наносвиток, расстояние между соседними слоями в котором варьируется. Это пример гибридного органо-неорганического материала. Ксерогель — это фактически высохший лиотропный жидкий кристалл, построенный из упорядоченно уложенных лент изополиванадиевой кислоты. В силу вышесказанного, ни то, ни другое не относится ни к монокристаллам (нет трансляционной трехмерной упорядоченности), ни к поликристаллам (нет границ раздела между зернами). В то же



Нанотрубки оксида ванадия: микрофотография, полученная с использованием просвечивающей электронной микроскопии, и традиционная модель строения (справа)



Структура ксерогеля пентоксида ванадия, построенного из упорядоченных лент изополиванадиевой кислоты (растровая электронная микроскопия) (ФНМ МГУ)

время, рентгеновская и электронная дифракция на таких объектах будет наблюдаться, так как определенные элементы упорядочения и в нанотрубках, и в ксерогеле присутствуют. Однако результаты дифракционных экспериментов следует трактовать с большой осторожностью, имея в виду указанные особенности строения.

9. Как крышечка закрытой с одного конца нанотрубки изменит ее химические, механические и физические свойства? (2 балла)

Механические свойства практически останутся без изменений, поскольку лишь малая часть нанотрубки имеет другое строение. Физические свойства изменятся, в частности, может измениться электропроводность и оптические свойства (в спектрах могут появиться новые линии), нанотрубка также перестанет быть проницаемой для посторонних молекул. Крышечки нанотрубок являются наиболее реакционноспособной ее частью, поэтому закрытая нанотрубка будет более химически активна, позволяя селективно проводить модификацию поверхностными группами. Кроме того, при окислении «крышечка» может быть вовсе удалена, после чего «открытая» нанотрубка будет обладать капиллярным эффектом и всеми остальными особенностями «вскрытых» углеродных нанотрубок.

10. Каковы рекордные коэффициенты полезного действия солнечных батарей, использующих наноматериалы? (1 балл)

Специалисты подразделения Boeing — компании SpectroLab — недавно смогли превысить порог в 40%. Рекордной эффективности удалось достигнуть с помощью многослойной полупроводниковой гетероструктуры с использованием концентраторов солнечной энергии. В такой солнечной батарее использован так называемый феномен мультислои — в структуре из нескольких тонких пленок различных полупроводников захватываются фотоны различных длин волн, а при взаимодействии друг с другом перекрывается более широкий спектр поглощения, чем у обычных солнечных батарей. Академиком Ж. И. Алфимовым утверждалось также, что близкой эффективности на подобной же гетероструктуре удалось достигнуть и российским ученым. Пока значительно меньшей эффективностью (не выше 15%) обладают наиболее распространенные солнечные батареи на основе двуокиси титана с красителями или квантовыми точками, а также солнечные батареи, содержащие производные фуллеренов, углеродные нанотрубки, наночастицы металлов, нанопроволоку кремния или других полупроводников. В то же время, преимуществом таких солнечных батарей является их более высокая технологичность и — часто — простота в изготовлении, возможность получать гибкие солнечные батареи большой площади и т. д. Так, ячейка на основе нанокристаллических пленок полимер/

TiO₂ (сенсibilизированный красителем) имела плотность фототока ~20 мА/см², фотоЭДС = 0,72 В и КПД ≈ 10 %. Для ячеек на основе углеродных нанотрубок достигается КПД ≈ 7–10 %. В солнечных батареях, «усиленных» плазмонным резонансом, КПД также относительно высок. Если на поверхность кремния нанести тонкую пленку серебра и нагреть до ~200 °С, то сплошная пленка разрушается, превращаясь в сплюснутые островки сферической формы диаметром около 100 нм. Падающий на эти островки свет вызывает в наночастицах серебра коллективные колебания свободных электронов, плазмоны «переизлучают» свет в нижележащий слой кремния, что в целом увеличивает поглощение света солнечной батареей. Данная технология позволяет в перспективе повысить эффективность тонкопленочных батарей до 15 %.



Иллюстрация из доклада лауреата Нобелевской премии академика Ж. И. Алфера на Общем собрании Российской академии наук 19 декабря 2007 г.

11. Что термодинамически стабильнее при нормальных условиях — графен, фуллерен, одностенная углеродная нанотрубка, наноалмаз? (1 балл)

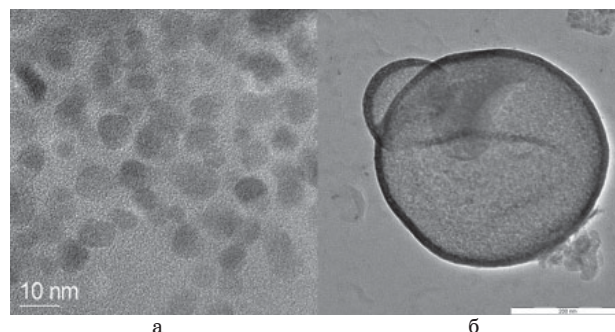
Термодинамическая стабильность будет возрастать в ряду: графен — одностенная углеродная нанотрубка — фуллерен — наноалмаз. Наноалмаз будет превосходить по стабильности фуллерен из-за того, что большие размеры наноалмаза по сравнению с фуллереном приводят к меньшему искажению валентных углов (менее искаженная конфигурация энергетически более выгодна). Нанотрубка — это свернутый графен, в котором присутствует достаточно сильное искажение валентных углов. Фуллерен стабильнее нанотрубки из-за формирования достаточно выгодной ароматической системы π-связей. Графен наименее стабилен из-за наличия «оборванных» связей на его краях, что приводит, в принципе, к формированию более стабильных нанотрубок или графита.

12. Назовите максимальное число способов разделения одностенных и многостенных углеродных нанотрубок (1 балл).

К методам разделения УНТ относятся: ультразвуковое диспергирование и разделение при помощи поверхностно-активных веществ, центрифугирование, метод конструктивного разрушения, раздельное выращивание, пропускание суспензии УНТ через каналы заданного диаметра. Существует метод разделения нанотрубок по размерам путем взаимодействия с нитями ДНК. В процессе центрифугирования «плавающие» УНТ с малым диаметром остаются в верхних слоях смеси. Однако таким способом не удастся разделить металлические и полупроводниковые УНТ. Гораздо лучше использовать специальные ПАВ для формирования УНТ-содержащих капсул. Крупные нанотрубки присоединяют большие молекулы ПАВ, что приводит к разделению смеси при центрифугировании. Хиральные нанотрубки можно разделить при использовании хиральных ПАВ. Металлические и полупроводниковые нанотрубки можно разделить при пропускании тока, пережигаящего более проводящие металлические нанотрубки. Содержание углеродных нанотрубок в продуктах реакции можно изменять путем подбора катализатора. Одностенные нанотрубки можно вырастить с помощью специальных модификаций метода осаждения из паровой фазы. Таким образом, одностенные и многостенные нанотрубки лучше не разделять, а сразу получать целевой продукт.

13. Предложите простейший способ получения магнитных наночастиц оксида железа (1 балл). Почему при добавлении цинка T_c таких частиц снижается? (1 балл)

Основным методом получения Fe₃O₄ является взаимодействие щелочи со смесью солей двух- и трехвалентного железа. Хорошо закристиализованные частицы получаются при добавлении эквивалентной смеси солей железа (обычно хло-



Магнитные наночастицы (ФНМ МГУ), полученные: а — из высококипящего неводного растворителя, карбоната железа и олеиновой кислоты — стабилизатора, б — пиролизом аэрозоля нитрата железа (III) и хлорида натрия (микрогранулы NaCl, содержащие 10–30 нм частицы γ-Fe₂O₃)

риды) в водный раствор гидроксида натрия, взятый с избытком для обеспечения pH конечной смеси в районе 11–12. В результате соосаждения образуются гидратированные магнитные частицы Fe_3O_4 с размером 10–15 нм. При добавлении цинка происходит снижение T_c таких частиц за счет того, что цинк, не имеющий неспаренных d-электронов, входит в одну из шпинельных подрешеток Fe_3O_4 , в результате чего образуется скомпенсированный антиферромагнетик.

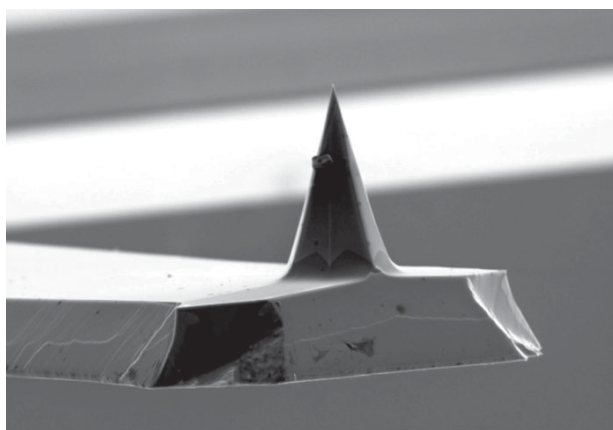
14. Выберите лучший материал для нанопроцессора — кварц, алмаз, УНТ, SiC, BN, высокоуглеродистая сталь, золото, политетрафторэтилен (1 балл).

Лучшим материалом именно для нанопроцессора является наиболее твердый материал, поскольку он должен приводиться в контакт с подложкой и механически оставлять на ней следы (например, лунки или кратеры, по форме которых можно рассчитать локальную твердость подложки и другие ее механические характеристики). Наиболее подходят алмаз, карбид кремния и алмазоподобный нитрид бора. Не подходят мягкое золото и кварц. УНТ слишком эластичны. Из стали и политетрафторэтилена делать зонды вообще нецелесообразно.

15. Какую моду и какой кантилевер СЗМ лучше всего выбрать для анализа (3 балла): поверхности алмаза, поверхности магнитной пленки, запоминающих элементов флэш-диске-ты, пленки органического светодиода, пленки жидкости с магнитными наночастицами, поверхности графита, поверхности сверхпроводника, ион-проводящего нитевидного кристалла?

Для анализа поверхности алмаза стоит использовать бесконтактную или полуконтактную моду, чтобы не повредить кремниевый кантилевер, если он стандартный. В качестве альтернативы следует выбрать более дорогое алмазное острие в контактном режиме. Поверхность магнитной пленки анализируют, применяя магнитный зондовый датчик-кремниевый (или нитрида кремния) с пленкой из (ферро)магнитного материала (Co, Fe, CoCr, FeCr, CoPt, CoAu и др.), метод магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Измерения проводят по двухпроходной методике (с использованием контактного и полуконтактного метода), чтобы отделить «магнитные» изображения от изображений рельефа. Поверхность магнитной пленки можно также анализировать с помощью МСМ, бесконтактная динамическая мода, магнитный зондовый датчик со стандартным кремниевым (или изготовленным из нитрида кремния) зондовым датчиком, покрытым пленкой из магнитного материала. Элементы флэш-памяти требуют кремниевый зонд, покрытый проводящим слоем (золотом, а также Pt, Cr, W, Mo, Ti, W_2C и пр. или с наращенным вольфрамовым острием), то есть съем-

ку с использованием электро-силовой микроскопии (ЭСМ), «чувствующей» поверхностные заряды и сегнетоэлектрические домены. Поверхность OLED можно «посмотреть» при наличии обычного кремниевого кантилевера (бесконтактная или полуконтактная мода, чтобы не поцарапать органический слой). Магнитные наночастицы в жидкости позволяет увидеть динамическая МСМ и кремниевый кантилевер, покрытый магнитной пленкой. Контактная мода нецелесообразна из-за наличия жидкости. Поскольку графит является мягким (и проводящим) материалом, то для изучения его поверхности можно использовать полуконтактную (или прерывисто-контактную) моду и обычный кремниевый кантилевер, удобно использовать также СТМ. Сверхпроводник — это отображение сопротивления растекания, обычный кремниевый кантилевер. Ион-проводящий нитевидный кристалл можно снять аналогично.



Изображение стандартного кремниевого кантилевера (компания Микромаш), полученное с помощью сканирующей зондовой микроскопии (ФНМ МГУ)

16. Что такое «кассиев пурпур»? Когда он был открыт? (1 балл) Почему он может обладать различным цветом в зависимости от способа получения? (1 балл) Где сейчас могут найти практическое применение такие системы? (1 балл)

При восстановлении растворов соединений золота хлоридом олова (II) в слабокислых растворах образуется интенсивно окрашенный темно-пурпурный раствор так называемого кассиевого золотого пурпура (он назван так по имени Андреаса Кассия, стекловара из Гамбурга, жившего в 17 в.). Впервые кассиев пурпур был изучен и описан в 1898 г. австрийским химиком Рихардом Зигмонди. При восстановлении золота из сильно разбавленных растворов оно образует интенсивно окрашенные коллоидные растворы — гидрозоли, которые могут быть пурпурно-красными, синими, фиолетовыми, коричневыми и даже черными. Так, при добавлении к 0,0075 %-ному раствору золотой кислоты $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ восстановителя (например, 0,005 %-ного раствора соляно-

кислого гидразина) образуется прозрачный голубой золь золота, а если к 0,0025 %-ному раствору $H[AuCl_4]$ добавить 0,005 %-ный раствор карбоната калия, а затем по каплям при нагревании добавить раствор танина, то образуется красный прозрачный золь. В зависимости от степени дисперсности частиц окраска золота изменяется. Так, при размере частиц золя 40 нм максимум его оптического поглощения приходится на 510–520 нм (раствор красный), а при увеличении размера частиц до 86 нм максимум сдвигается до 620–630 нм (раствор голубой). Кассиев пурпур, введенный в расплавленную стеклянную массу, дает великолепно окрашенное рубиновое стекло (кремлевские звезды), количество затрачиваемого при этом золота ничтожно. Кассиев пурпур применяется и для живописи по стеклу и фарфору, давая при прокаливании различные оттенки — от слабозернового до ярко-красного. В настоящее время модификации данного метода позволяют получать наночастицы золота, обладающие эффектом плазмонного резонанса, для фундаментальных и медицинских применений, для разделения белков, для формирования сверхрешеток и т. д.

17. Как происходит генерация синглетного кислорода при фотодинамической терапии рака с использованием нанокристаллического кремния (1 балл)?

Метод ФДТ включает четыре этапа. На первом этапе пациенту вводят, обычно внутривенно, раствор сенсibilизатора. Второй этап продолжительностью от нескольких часов до трех суток необходим для накопления сенсibilизатора в опухоли за счет поглощения его раковыми клетками. На этом этапе по флуоресценции сенсibilизатора судят о размерах опухоли и ее расположении. На третьем этапе пораженный участок облучают светом определенной длины волны в течение 15–20 мин. В качестве источника света обычно используется лазер и система световодов, которая позволяет доставлять свет во внутренние органы. Возбужденная молекула сенсibilизатора взаимодействует с кис-

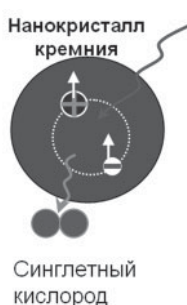
лородом, давая активную синглетную форму кислорода. Последняя обладает значительно большей подвижностью и более активно окисляет внутренние элементы клетки. Синглетный кислород является цитотоксическим, благодаря своему свойству сильного окислителя биомолекул. Нанокристаллы полупроводника кремния с диаметром несколько нанометров при фотовозбуждении могут выступать в роли сенсibilизаторов при генерации синглетного кислорода. Механизм фотосенсibilизации заключается в передаче энергии экситонов, возбуждаемых светом в нанокристаллах кремния, к адсорбированным на их поверхности молекулам кислорода.

18. Где применяют гвозди и шурупы из «нанокристаллического» титана? (1 балл) Как сделать такой гвоздь? (1 балл)

Титан и его сплавы широко используются при изготовлении медицинских имплантантов. Проведенные исследования микроструктуры и свойств титана, полученного различными методами интенсивной пластической деформации, показали, что механические свойства титана в наноструктурном состоянии достигают свойств высокопрочных титановых сплавов. При этом формирование наноструктурного состояния в титане не оказывает отрицательного влияния на его биосовместимость.

19. В чем причина упорядочения лиотропных жидкокристаллических систем, используемых для получения мезопористых матриц — так называемых одномерных нанореакторов для получения наночастиц, нанопроволок и пр.? (1 балл) Как можно контролировать диаметр пор? (1 балл)

Лиотропные ЖК самоорганизуются, чтобы свести энергию системы к минимуму. Причина в том, что в одной и той же молекуле сосуществуют гидрофильная «голова» и гидрофобный «хвост», при этом такая молекула должна взаимодействовать с молекулами растворителя, увеличивая энтропию системы (S). Такое взаимо-



Лабораторное животное (белая крыса, слева) с введенными наночастицами кремния после сеанса фотодинамической терапии, а также схема генерации синглетного кислорода (справа) (фотографии — ЦКП физического факультета МГУ)



Диаграмма состояния системы «вода – масло – ПАВ» (ФНМ МГУ)



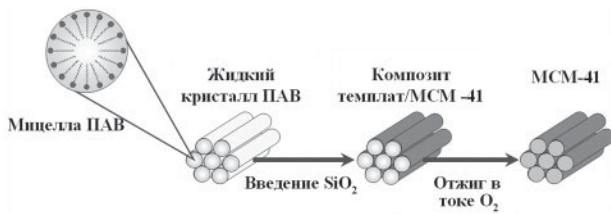
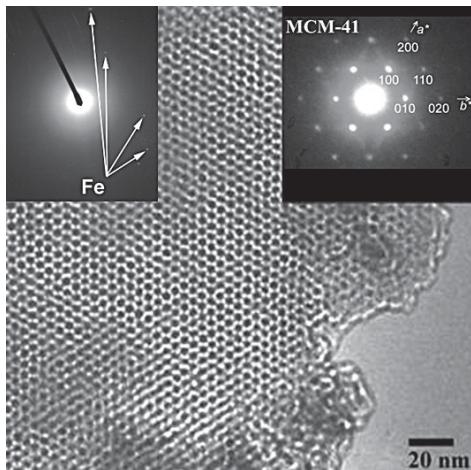


Схема получения мезопористого диоксида кремния с использованием мицеллярного темплата (ФНМ МГУ)

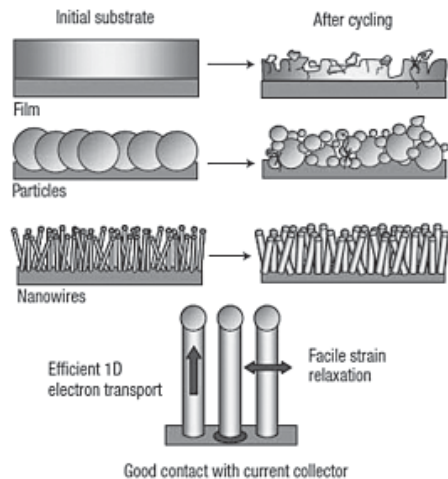


Микрофотография наноконкомпозита «мезопористый SiO_2 – Fe», полученная с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ФНМ МГУ)

действие в полярном растворителе происходит за счет «головы», а в неполярном — за счет «хвоста», уменьшая энтропию (H), обратное взаимодействие энергетически невыгодно (нарушается структура растворителя). Чтобы минимизировать суммарно свободную энергию системы $G = H - TS$, этим молекулам приходится «сворачиваться» либо в шарики, либо в цилиндры, либо в другие структуры. Таким образом, самоорганизация достигается за счет того, что лиофобные («не любящие растворитель») части молекул ЖК собираются вместе, а лиофильные части молекул находятся в контакте с молекулами растворителя (чаще всего воды) и не дают молекулам растворителя проникнуть к лиофобному скоплению. На самоорганизацию молекул ЖК влияет концентрация ЖК в системе и температура. Диаметр пор при формировании мезопористых матриц с использованием таких мицеллярных темплатов поэтому можно изменять за счет удлинения или укорочения гидрофобных «хвостов», за счет изменения концентрации ПАВ в растворе, а также при введении различных молекул в гидрофобную часть мицеллы.

20. В чем плюсы и минусы использования наноматериалов для создания химических источников тока? (1 балл)

Плюсы: такие источники тока миниатюрные, более долговечные при циклировании, дают большую емкость, значительно быстрее переза-



Использование «нановискеров» кремния для создания анодного материала с десятикратно увеличенной емкостью (Nature)

ражаются в аккумуляторах, их можно использовать в таких устройствах, как сотовые телефоны, карманные компьютеры, кардиостимуляторы, устройства «двойного назначения». Минусы: электроды могут прорасти друг в друга через разделяющую мембрану (например, «усы» и «дендриты» металлического лития), что приводит к короткому замыканию, иногда — даже к «вскипанию» аккумулятора. Из-за высокой реакционной способности наночастицы они могут необратимо реагировать с электролитом.

21. Назовите наибольшее число наноматериалов, пригодных для хранения водорода. Какие из них считаются наиболее перспективными и почему? (2 балла)

Кроме обычных способов, водород можно хранить в углеродных нанотрубках, активированном угле, производных фуллеренов, цеолитах, стеклянных микросферах, материалах на основе аэрогелей, платиновой черни, пористом никеле, металл-органических каркасных структурах (на основе терефталатов и др.). Наиболее перспективными для хранения водорода в настоящее время считают углеродные наноматериалы, в частности, фуллерены, с которыми связаны атомы переходных металлов. Экспериментально показано, что количество водорода, обратимо извлекаемого при комнатной температуре и давлении, близком к атмосферному, может достигать 9 масс. %. Кроме того, эти материалы являются относительно дешевыми и более легко возобновляемыми по сравнению с металлгидридными источниками. Углеродные наноматериалы имеют небольшой удельный вес, что также делает их весьма привлекательными. Главное же преимущество УНТ — возможность хранить водород при низком давлении. Сорбция водорода в пучках двустенных УНТ существенно выше, чем для одностенных УНТ. Считают, что повысить сорбционную емкость УНТ

и других углеродных наноструктур можно с помощью добавления металлов – катализаторов диссоциации водорода, среди которых одним из лучших является Pd. Теоретически SiC нанотрубки более перспективны, чем УНТ, т.к. емкость SiC нанотрубок по водороду более, чем в два раза выше, чем у углеродных нанотрубок.

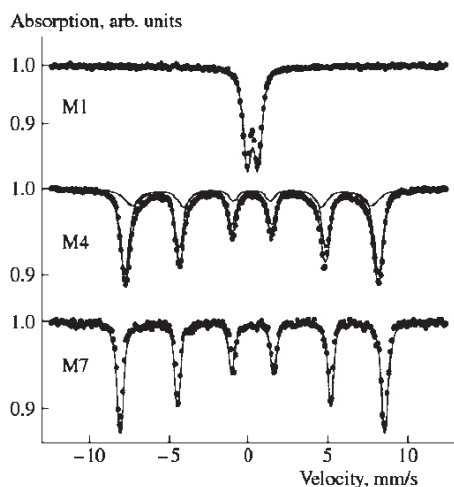
22. В Мессбауэровском спектре наночастиц оксида железа (III) наблюдается секстет. Означает ли это, что данную кристаллическую модификацию оксида железа можно эффективно использовать для регионарной гипертермии раковых опухолей? (2 балла)

Регионарная гипотермия раковых опухолей при введении наночастиц оксидов железа основана на эффекте разогревания таких наночастиц в переменном магнитном поле за счет магнитокалорического эффекта. Наблюдение секстета в мессбауэровском спектре наночастиц оксида железа (III) означает, что локально наблюдается магнитноупорядоченная структура, которая может относиться как к магнитной $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со структурой шпинели, действительно используемой для гипертермии, так и к малоэффективной для гипертермии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающей структурой корунда и очень небольшой намагниченностью насыщения. В обеих фазах на зондовых атомах железа присутствует магнитное поле, создаваемое ближайшими атомами железа, окружающими зондовый атом (изотоп ^{57}Fe). Этого достаточно для появления различающихся по параметрам «секстетов» в мессбауэровских спектрах обеих модификаций. В то же время, это не означает, что структура дальнего порядка приведет к возникновению большого магнитного момента в образце. Таким образом, факт наличия секстета не является достаточным условием для эффективного использования анализируемого оксида железа для гипертермии

(однако достаточно надежно позволяет идентифицировать кристаллическую модификацию оксида и даже оценить размер его частиц, поэтому является необходимым условием). Это происходит потому, что гамма-резонансная спектроскопия является эффективным методом анализа не структуры дальнего порядка, но локальной структуры материалов (в основном это касается первой координационной сферы), в то время как макроскопические магнитные свойства предопределяются коллективными взаимодействиями, то есть строением вещества на значительно больших пространственных масштабах.

23. Как сделать диод Шоттки из одностенной углеродной нанотрубки? (1 балл) Объясните, почему возможно создание такого диода? (1 балл)

В зависимости от угла ориентации графитовых плоскостей относительно оси нанотрубки (хиральность нанотрубки) одностенная графитовая нанотрубка может проявлять металлические свойства, либо быть полупроводником с запрещенной зоной от 0,01 до 0,7 эВ. Соединение двух нанотрубок с различной хиральностью (а значит и различными электронными характеристиками) позволяет получить переход металл – полупроводник, что и будет диодом Шоттки. Цилиндрические неизогнутые нанотрубки состоят из повторяющихся углеродных шестиугольников. Если углеродный шестиугольник заменить, например, на пятиугольник или семиугольник, то нанотрубка изогнется. С разных сторон относительно изгиба ориентация углеродных шестиугольников оказывается различной. Но с изменением ориентации шестиугольников по отношению к оси нанотрубки, меняются ее электронные свойства, поэтому с



Мессбауэровский спектр при комнатной температуре аморфного (суперпарамагнитного) образца гидратированного оксида железа (III) (M1), а также магнитной модификации оксида железа (III) (M4)

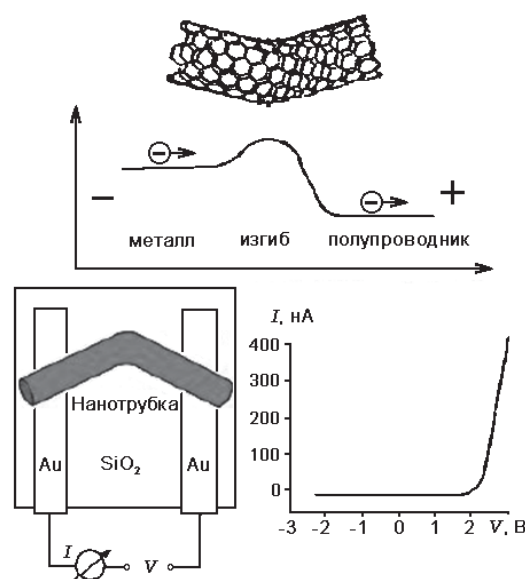


Схема устройства и характеристики диода Шоттки на основе единичной изогнутой углеродной нанотрубки

одной стороны изгиба нанотрубка будет металлической, а с другой — полупроводниковой. Таким образом, изогнутая нанотрубка будет представлять молекулярный гетеропереход металл – полупроводник. Если рассматривать данные куски нанотрубки изолированно, с разных сторон относительно изгиба, электроны на уровне Ферми обладают разной энергией. В единой системе выигрыш в энергии приводит к перетеканию заряда и образованию потенциального барьера. Электрический ток в таком переходе течет только в том случае, если электроны перемещаются из области нанотрубки с большей энергией Ферми в область с меньшей. Иначе говоря, ток может течь только в одном направлении, как и в «обычных» полупроводниковых диодах.

24. Почему суперпарамагнитные частицы могут разогреваться в переменном магнитном поле? (1 балл)

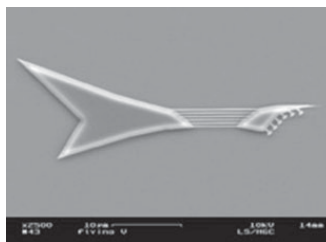
Разогрев супермагнитных наночастиц при действии высокочастотного магнитного поля происходит из-за возникновения колебаний частиц. Поле вызывает движение частиц в определенном направлении, частицы начинают двигаться и приобретают кинетическую энергию. После того, как вектор магнитной индукции изменяет направление, частицы стремятся переориентироваться по полю и поворачиваются, при этом часть кинетической энергии передают частицам среды, их кинетическая энергия увеличивается (следовательно, увеличивается и температура). В высокочастотном магнитном поле это происходит с большой частотой, что и приводит к разогреву. Предполагается, что таким способом можно лечить рак. В настоящее время уже созданы нанобиозонды, каждый из которых состоит из крошечной сферы, сделанной из намагниченного оксида железа, соединенного с моноклональными антителами. Наносферу покрывают сахара и полимеры, маскирующие ее от «внимания» иммунной системы. Сферы, мигрируя по организму, в конце концов накапливались на поверхностях раковых клеток и, благодаря своим антителам, соединялись со специфическими рецепторами клеток опухоли. В результате такой векторной доставки эффективность уничтожения раковых клеток существенно возрастает.

25. Предположим, что средняя скорость дрейфа электронов в золоте 1 м/с, а в графене — 1000000 м/с. Рассчитайте с точностью до секунды разность по времени, когда абонент компании МГТС на Камчатке (10000 км) услышит свою тещу, живущую в Москве, по телефонному кабелю, сделанному из графена или золота, соответственно (1 балл).

Это задача-провокация. Дело в том, что скорость передачи сигнала от одного абонента до другого определяется не скоростью дрейфа (упорядоченного движения) электронов по провод-

нику, которая очень мала, а скоростью распространения электромагнитных волн, которая велика. Самый простой ответ заключается в том, что можно было бы расстояние в 10000 км разделить на скорость распространения электромагнитных волн в проводнике из золота и на скорость распространения в проводнике из графена и затем сравнить. В принципе, с учетом скорости распространения света в вакууме (~300000 км/с) можно утверждать, что в обоих случаях абонент услышит тещу менее чем через 1 с, поэтому разность времен будет ничтожна.

26. Как звучит нанопианино и наногитара? (1 балл)



Наногитара

Нанопианино и наногитара звучать в обычном понимании вообще не будут, поскольку размеры звуковых волн на много порядков превышают размеры любых наноструктур, в силу

этого наноструктуры просто не могут генерировать звуковые волны. Основная частота звука в струне (в трубе открытой с обоих концов) дается выражением $v/2L$, v — скорость распространения волны в материале, L — длина. Примем $L = 100$ нм, $v = 400$ м/с, тогда частота будет иметь порядок нескольких ГГц.

27. Почему при растяжении золотой проволоки до определенных пределов нарушается закон Ома и как в этом случае выглядит вольт-амперная характеристика? (1 балл)

Закон Ома имеет вид: $I = U/R$, где I — сила тока, протекающего через проводник, U — напряжение, R — сопротивление проводника. При вытягивании золотой проволоки (золото очень пластичный материал, и его можно растягивать до проволоки с субмикронным диаметром) диаметр проволоки будет уменьшаться, и наступит такой момент, когда протекание электрического тока начнут определять квантовые эффекты, а число электронов, проходящих через поперечное сечение, перестанет линейно зависеть от напряжения U . Таким образом, классический закон Ома нарушается за счет размерных эффектов. При уменьшении толщины до десятков нм происходит ограничение длины свободного пробега электронов толщиной провода. При уменьшении толщины до единиц нм при низких температурах толщина сравнивается с длиной волны де Бройля электрона. Тогда могут наблюдаться одноэлектронные эффекты — так называемая «квантовая лестница». При уменьшении толщины на ВАХ появится сублинейный участок, связанный с уменьшением тока. Осцилляции тока наблюдались в экспериментах на квантовой проволоке из атомов золота

между иглой сканирующего туннельного микроскопа и поверхностью золотого образца. При увеличении расстояния между иглой и поверхностью проволока становится длиннее и тоньше. Проводимость проволоки при ее растяжении изменялась скачками на квантовую единицу проводимости $2e^2/h$. Согласно вычислениям, проводимость квантовой проволоки при увеличении ее длины изменяется не монотонно, а колеблется. Она достигает максимумов для проволоки, состоящей из четного числа атомов, поскольку в этом случае больше число допустимых электронных состояний.

28. Опишите качественно график изменения проводимости углеродных нанотрубок типа «кресла», «зигзага» и хиральных НТ («левых» и «правых») при изгибе, кручении и сжатии. Объясните причину изменения проводимости. Можно ли такого же эффекта ожидать от металлоксидных нанотрубок? Из каких нанотрубок лучше делать светоизлучающий элемент, основанный на электронной эмиссии — изогнутых, хиральных, одностенных, многостенных? (5 баллов)

Трубки типа «зигзаг» и «кресло» в недеформированном состоянии являются полуметаллами. При деформациях (изгиб, кручение и сжатие) у них будет появляться запрещенная зона, величина которой будет зависеть от величины деформации и ее типа. Хиральные нанотрубки также будут изменять свои свойства в зависимости от характера и величины деформации (см. вопрос 23). В металлоксидных нанотрубках свойства не определяются механической деформацией, поэтому от них вряд ли можно ожидать того же, что и от углеродных нанотрубок. Светоизлучающие элементы лучше делать из неизогнутых одностенных нанотрубок, т. к. эмиссия электронов определяется величиной напряженности электрического поля на конце нанотрубки. Чем выше напряженность, тем сильнее эмиссия. При прочих равных условиях (величине электрического потенциала) напряженность будет тем выше, чем острее кончик трубки (меньше радиус). Диаметр одностенных трубок меньше, чем многостенных, соответственно, у них меньше радиус кончика. Прямые трубки являются полуметаллами, соответственно, работа выхода из них электронов меньше, чем из изогнутых (являющихся полупроводниками).

29. Через сколько метров оборвется под собственным весом монотить из одностенной углеродной нанотрубки для космического лифта в однородном поле земного тяготения? Принять диаметр нанотрубки равным D нм (конфигурация «зигзаг»), а энергия связи углерод — углерод — E [эрг] (2 балла).

Всего для этой, в общем-то, геометрической задачи было дано 3 законченных решения, ниже приводится лучшее, которое практически

(оценочно) совпадает с правильным, но является более подробным. Нанотрубка, имеющая конфигурацию «зигзаг» — простейший, нехиральный, случай сворачивания графенового листа с вектором $(N, 0)$. Вся нанотрубка может быть получена трансляцией «элементарного» участка графеновой структуры вверх и вниз рисунка. Вдоль одного «зигзага», например $a-a$, будет находиться $2N$ атомов углерода и будет N связей с верхним «элементарным» участком графеновой структуры. Пусть энергия одной связи равна $10^{-7} \cdot E$ Дж (где E — энергия в эрг, 1 эрг — одна десятимиллионная джоуля). Тогда энергия всех связей будет равна $10^{-7} \cdot E \cdot N$ Дж. При образовании нанотрубки узлы 1, 3, 5, 7 и т. д. (все нечетные) сверху и снизу совместятся. Таким образом, поскольку самый нижний ($d-d$) и самый верхний ($a-a$) «зигзаги» одновременно принадлежат двум «элементарным» участкам графеновой структуры, то всего в элементарной структуре будет 3 «зигзага» по $2N$ атомов углерода, в итоге $6N$, с общей массой $6 \cdot N \cdot m_0$, где m_0 — масса одного атома углерода. Если принять длину связи С-С равной a_0 , то высота всего «элементарного» участка графеновой структуры (расстояние, например, между 1-1) составит $3 \cdot a_0 + 4 \cdot a_0 \cdot \sin(30^\circ) = 5 \cdot a_0$. Линейная плотность нанотрубки составит: $p = (6 \cdot N \cdot m_0) / (5 \cdot a_0)$ кг/м. Оценочно, нанотрубка разорвется под собственным весом тогда, когда потенциальная энергия участка трубки длиной L не станет равна энергии связей в поперечном сечении. Приблизительно (не учитывая зависимость ускорения свободного падения от высоты над поверхностью и архимедову силу, если трубка космического лифта попадает в воздушную оболочку Земли) будем считать, что вся масса оторвавшегося куска однородной нанотрубки длиной L находится в его центре $L/2$. Тогда потенциальная энергия равна $mgL/2$, где m — масса куска $m = pL = (6 \cdot N \cdot m_0 \cdot L) / (5 \cdot a_0)$. Можно записать: $6 \cdot N \cdot m_0 \cdot L \cdot g \cdot L / (5 \cdot a_0 \cdot 2) = 10^{-7} \cdot E \cdot N$. Тогда длина обрыва не зависит от диаметра и составляет $L^2 \sim 10^{-7} \cdot E \cdot a_0 / (6 m_0)$. Так как молярная масса углерода 0,012 кг/моль — это $m_0 N_A$ (N_A — число Авогадро), то $L^2 \sim 10^{-5} E[\text{Дж}] \cdot a_0[\text{м}] \cdot N_A / 7 \sim E[\text{Дж}] \cdot a_0[\text{м}] \cdot 10^{18}$. Кстати, проверка по размерностям показывает справедливость данной формулы ($1 \text{ Дж} = \text{кг} \cdot \text{м}^2 / \text{с}^2$, $g = 9,8 \text{ м} / \text{с}^2$). Энергия связи С-С в слое

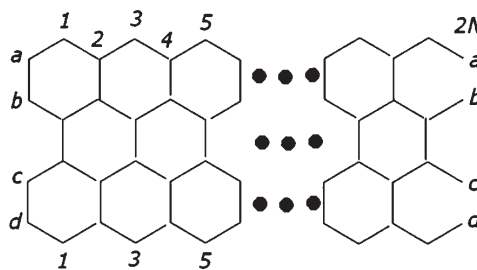


Схема строения нанотрубки типа «зигзаг»



графита равна 167,6 Дж/моль, а длина такой связи составляет $0,14 \cdot 10^{-9}$ м, то есть $L^2 \sim 23 \cdot 10^9$ м, а $L \sim 5000$ м, то есть всего 5 км. Немало, но и не слишком много.

30. Почему крем от загара, содержащий нанокристаллический диоксид титана, может быть опасен для здоровья (2 балла)?

Нанокристаллический диоксид титана, может быть опасен для здоровья, поскольку он может быть фотосенсибилизатором УФ-излучения, способствует его поглощению и передаче клеткам, что может привести к их разрушению. При облучении на его поверхности образуются свободные радикалы высокой энергии. Пример — фотолиз воды, при котором формируются энергичные радикалы OH^{\cdot} , OON^{\cdot} и др. Кроме того, из-за малого размера наночастицы диоксида титана могут проникать через кожу, попадать в кровь и разноситься по всему организму, включая печень, мозг, почки и др. Поэтому нанести диоксид титана в составе крема, содержащего, кроме воды, большое количество органических веществ, может оказаться небезопасно.

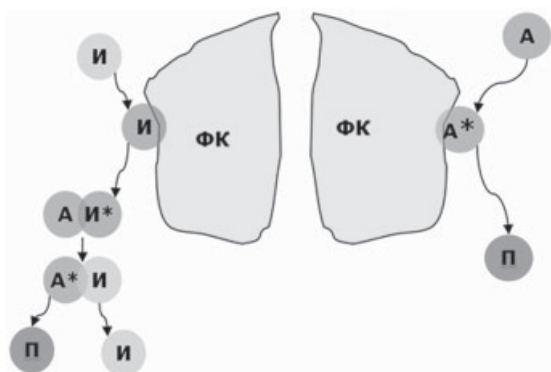
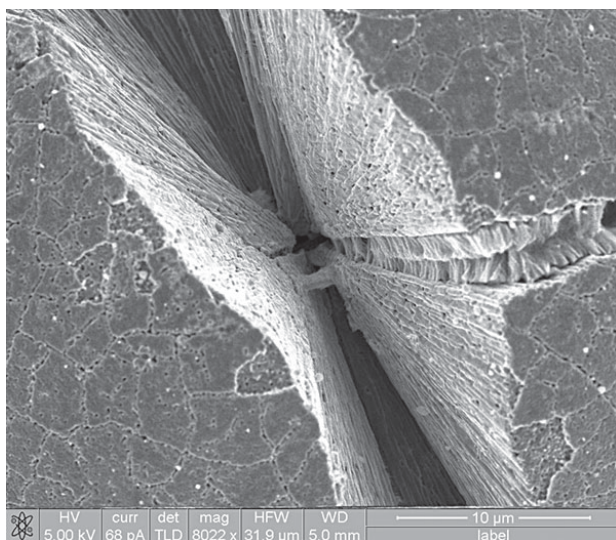


Схема действия фотокатализатора (ФК), И — вещество — интермедият, * — возбужденное состояние, А — превращающееся вещество, П — продукт фотокатализа



Внутренняя структура микросферы диоксида титана после гидротермальной обработки (Ю. В. Коленко, Химфак-ФНМ МГУ)

15. «Промышленный шпионаж» или нанотехнологический Шерлок Холмс (до 90 баллов, задание для всех, автор — проф. Е. А. Гудилин, Химфак-ФНМ МГУ)

Микрофотографии современных материалов чаще всего содержат достаточно много «скрытой» информации, как правило, достаточно специфично характеризующей тот или иной класс материалов. Стоит только скрупулезно проанализировать все детали. Иногда этим пользуются развивающиеся промышленные компании, чтобы попытаться воспользоваться секретами конкурентов в своих целях. В этом случае научное знание может быть поставлено на службу сомнительной коммерческой выгоде. Тем не менее, попробуйте испытать себя в роли Шерлока Холмса, который, как известно, сам пытался бороться в одном из рассказов с промышленным шпионажем.

Ниже приведено несколько (точнее, 18) различных фотографий неорганических материалов. Предположите, что это может быть за материал для каждой (по 2 балла) из фотографий, обосновав логику своего выбора и указав, с помощью какого инструментального метода получены микрофотографии. Укажите элементы наноструктурирования на каждой (по 1 баллу) фотографии, если они имеются. Как может быть получен указанный Вами материал? (по 1 баллу) Каковы могут быть практические применения (по 1 баллу) предложенных Вами материалов?

Чем больше фотографий Вы опишите, тем больше будет количество набранных баллов за задачу — при условии, что Ваши гипотезы хотя бы гипотетически будут соответствовать истине. Мы не ожидаем, что Вы сможете точно указать, что изображено на фотографии, нас интересует любая здравая гипотеза и логика Ваших рассуждений.

(Прим. ред.: идентификация способа съемки фотографий, приведенных ниже, должна была быть основана на трех признаках — формальном, цветокодировке и характерном масштабе расстояний. Формальным признаком являлось наличие подписей под фотографиями, в случае электронной микроскопии, скажем, наличие информации об ускоряющем напряжении, для сканирующей зондовой микроскопии — трехмерная компьютерная реконструкция изображения или наличие осей, на которых обычно указывается масштаб. Цветокодировка использовалась, как правило, для СЗМ, наличие цвета на фотографии с небольшим увеличением наверняка свидетельствовало о том, что изображение получено с помощью оптической микроскопии. Наконец, очевидно, что оптическая микроскопия может дать увеличение не выше 1000X, в то время как электронная микроскопия может иметь разрешение до 5 нм в растровой модификации и до 1 Å — в просвечивающем варианте. СЗМ работает как с микронными, так и с наноразмерными объектами.)

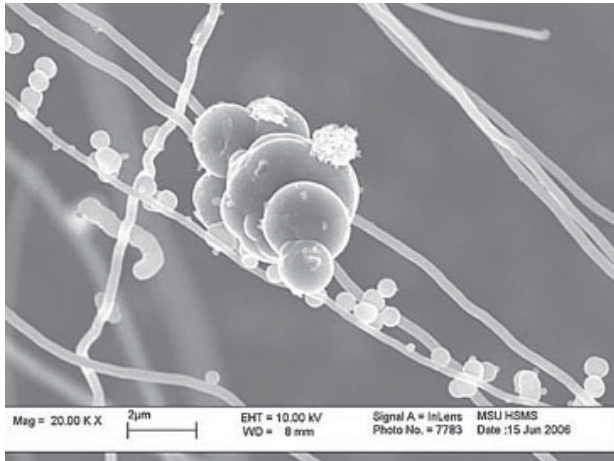


Фото 1

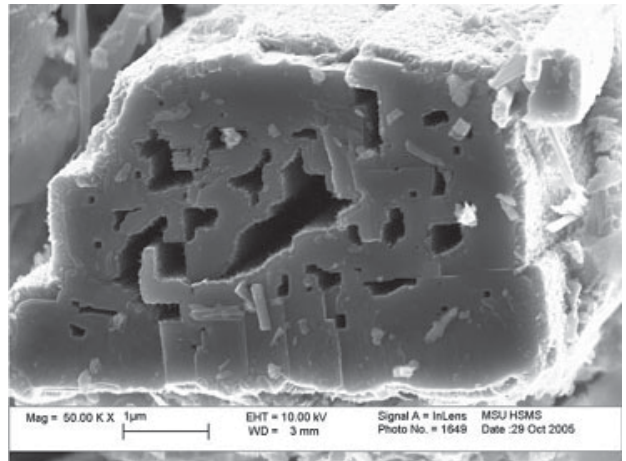


Фото 5

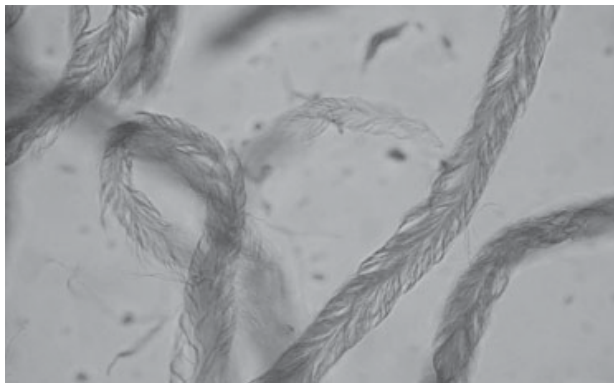


Фото 2

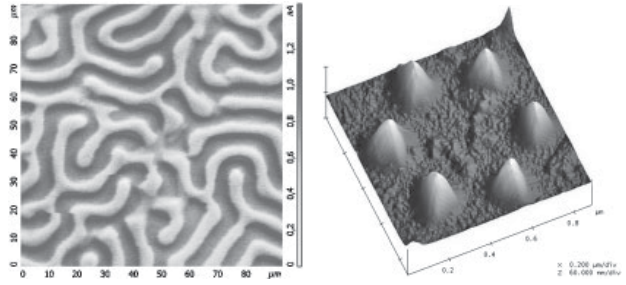


Фото 6

Фото 7

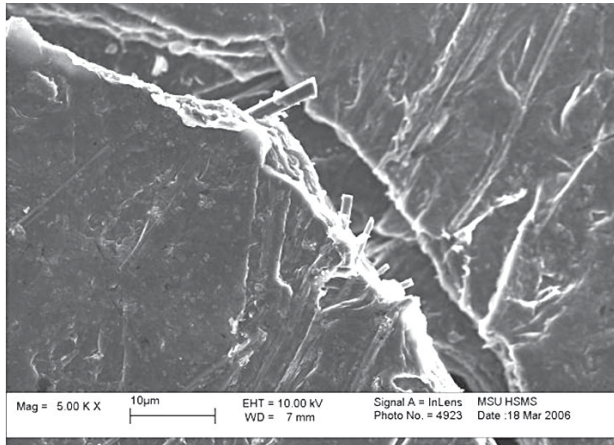


Фото 3

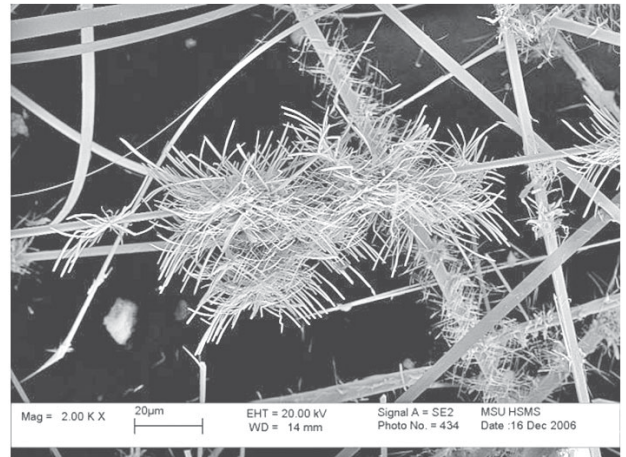


Фото 8

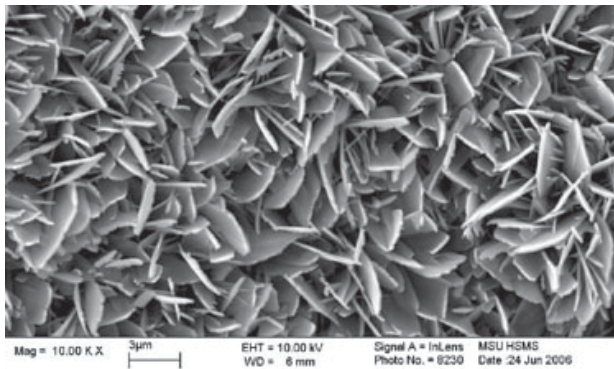


Фото 4

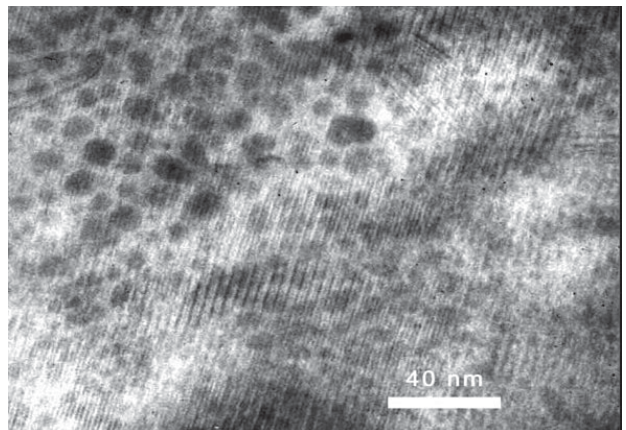


Фото 9

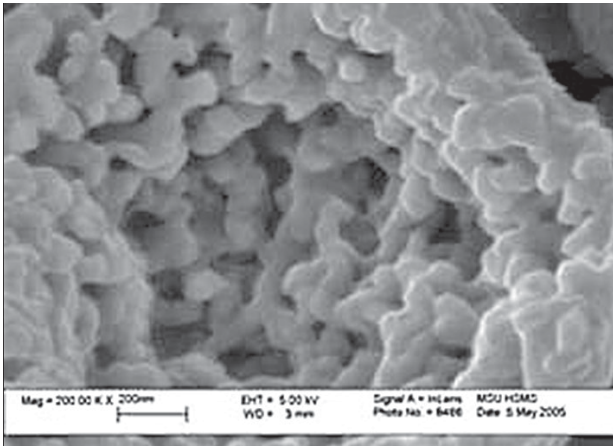


Фото 10

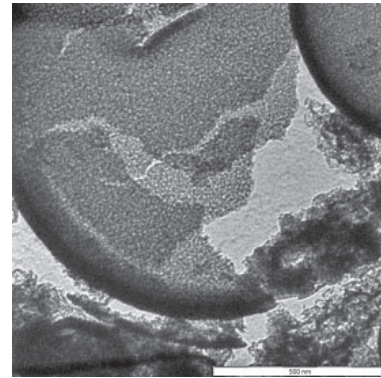


Фото 15

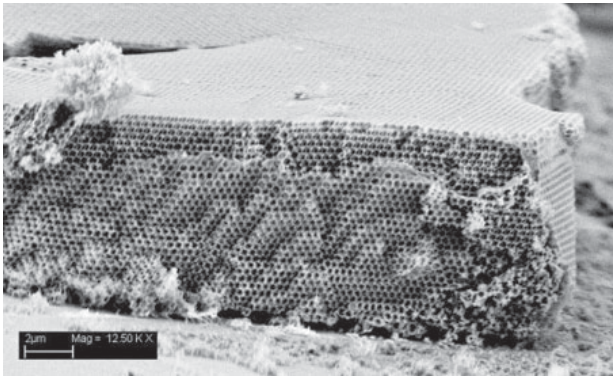


Фото 11

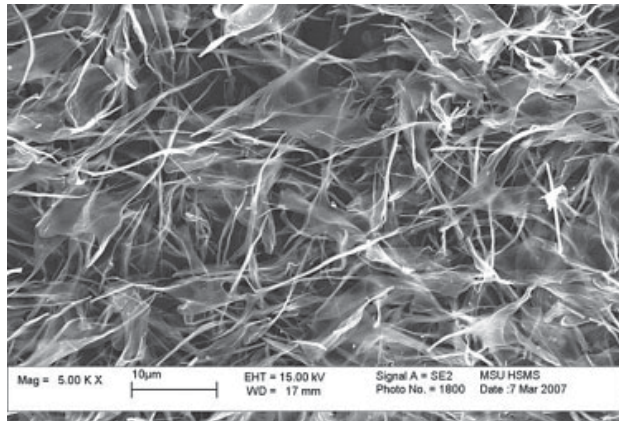


Фото 16

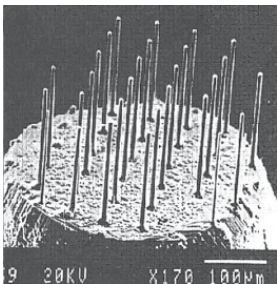


Фото 12

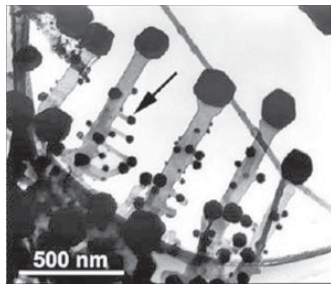


Фото 13

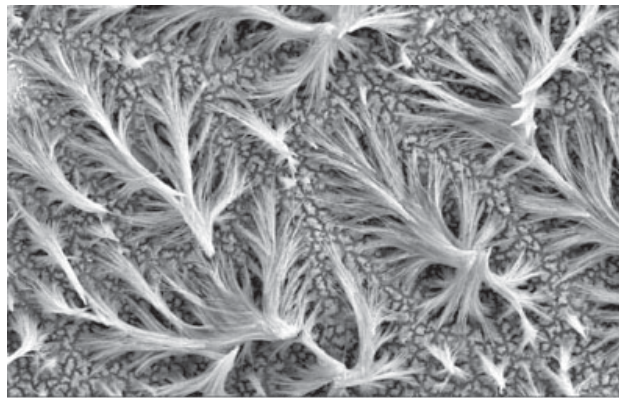


Фото 17

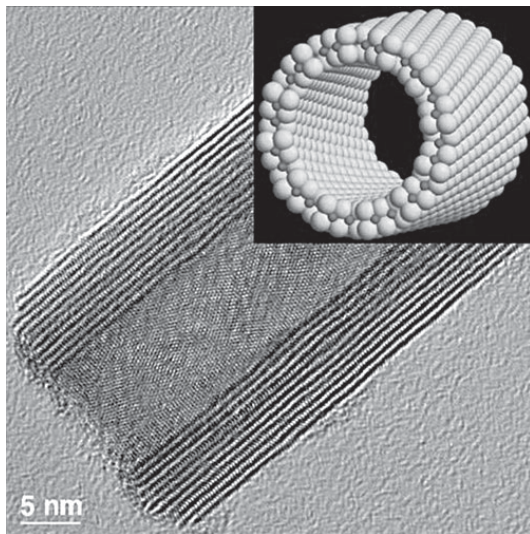


Фото 14

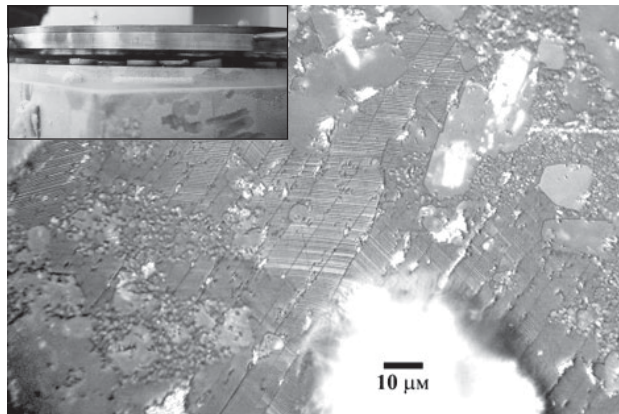


Фото 18

Решение

(основано на рассуждениях Е. А. Смирнова, победившего в Интернет-олимпиаде)

Фото 1.

На изображении присутствуют нити размером ~0,2–0,5 микрон. На поверхности нитей «висят» шарообразные частицы, размер которых достигает 3–4 микрон, но также присутствуют и шарики довольно малых размеров (~0,2 микрон). Возможно, что эти нити — вискеры, а небольшие глобулы — специальная добавка для улучшения проводимости, например, наночастица серебра.

Изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: маленькие шарики на поверхности вискера.

Получение: сначала выращивают вискеры по ПЖК механизму на какой-либо подложке, используя в качестве прекурсора монооксид олова, а затем «промывают» их в растворе нитрата серебра и восстанавливают при небольших температурах в токе водорода серебро.

Применение: возможное применение — газовые сенсоры, нити обладают достаточно большой удельной поверхностью, а модернизированный таким образом материал будет обладать более высокой чувствительностью.

(Прим. ред.: В данном случае это углеродные волокна с аморфным углеродом в виде микросфер.)

Фото 2.

На изображении видны продолговатые нити, поверхность которых не является однородной (по цветовой гамме). Однако не дана размерная шкала. Возможно, что эти нити являются переплетенными между собой вискерами. Предположим, что это вискеры из оксида олова. Изображение дано в цвете, поэтому можно предположить, что методом анализа явилась оптическая микроскопия в поляризованном свете. К тому же, на изображении видны, скорее всего, поверхностные «дефекты»: вискеры как бы сплетены в косу.

Элементы наноструктурирования: сплетение в косу вискерев.

Получение: направленный рост вискерев диоксида олова с последующим их скручиванием. Направленный рост можно организовать, нанося зародыши на подложку. Рост вискерев из диоксида олова возможен по механизму ПЖК, прекурсором следует взять монооксид олова, который в условиях синтеза будет диспропорционировать на металлическое олово и диоксид.

Возможное применение — газовые сенсоры, такая упаковка позволит сохранить достаточно большую удельную поверхность при минимизации самого устройства, в котором данный материал будет использоваться.

(Прим. ред.: в данном случае это перьевидные нитевидные кристаллы диоксида кремния, полу-

ченные по механизму ПЖК при диспропорционировании монооксида кремния из газовой фазы, возможное применение — носители катализаторов и в качестве теплоизоляционного материала.)

Фото 3.

На изображении видны армирующие агенты («палочки», торчащие из края слома материала) с характерным диаметром ~1–2 микрон. Возможно, что эти «палочки» являются вискерами V_2O_5 .

Изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: такими элементами могут являться сами вискеры.

Получение: предварительный рост вискерев по механизму ПЖК, а затем введение их в расплав материала с последующим охлаждением.

Применение: материалы, изготовленные с добавлением армирующих агентов, будут иметь повышенные прочностные характеристики. Их можно применять в строительстве, для изготовления бронезилетов, брони как таковой, в качестве материалов, которые необходимо постоянно сгибать и разгибать. Так как вискеры обладают электропроводностью, то они могут найти применение в энергетике.

(Прим. ред.: В данном случае это ксерогель пентоксида ванадия, армированный манганитными вискерми. Оба компонента являются электроактивными и вместе составляют гибкий катодный материал для литиевых аккумуляторов.)

Фото 4.

На изображении видны пластинки, они широкие и достаточно тонкие. Если предположить, что это вещество является составной частью кости (неорганическая составляющая кости-гидроксиапатит кальция), то формирование таких форм на подложке возможно из раствора, состав и химико-физические параметры которого очень схожи с человеческим организмом. Тогда должны формироваться достаточно тонкие и небольшие пластинки. Изображение получено с помощью растровой электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования.

Получение: кристаллизация на подложке из насыщенного раствора, содержащего нитрат кальция, фосфат аммония и некоторое количество специальных добавок, имитирующих химико-физические свойства живого организма. Другой вариант получения такого материала — перекристаллизация уже полученного гидроксиапатита в растворе, имитирующем живой организм.

Применение: в основном такой материал возможно будут применять в медицине в качестве костных биорезорбируемых имплантантов.

Фото 5.

Справа сверху находится срез «палочки» прямоугольной формы. Такую форму может иметь кристалл манганита бария. Тот «беспорядок», который можно наблюдать на основной части



изображения, по-видимому, обусловлен химическим взаимодействием этого материала. Изображение получено методом сканирующей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: поры, полученные при действии кислоты, будут являться такими элементами.

Получение: возможно кристаллизацией в расплаве, содержащем необходимые количества оксидов бария и марганца, а также некоторое количество легкоплавкой матрицы, которую постепенно испаряют.

Применение данного материала возможно в качестве ионного проводника, катализатора, неорганического сорбента, так как манганит бария — каркас из октаэдров MnO_6 с достаточно большими «порами», в которых могут размещаться ионы бария и многие другие ионы.

(Прим. ред.: в данном случае это манганит бария $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ с туннельной структурой, некоторые микрофотографии которого имелись в разделе «Галерея» сайта www.nanometer.ru, подобная микроструктура получается при реакции с окисляющими кислотами, в частности, с концентрированной азотной кислотой. В результате такого процесса происходит частичная эрозия вискера, ионный обмен катионов бария с протонами, кристалл приобретает свойства смешанного протон-электронного проводника, а с поверхности покрывается нанокристаллами гидратированной двуокиси марганца.)

Фото 6.

На изображении видны полосы шириной ~5 микрон. Они создают причудливый узор. Возможно, что это доменная структура магнитного материала (к примеру, магнитная пленка $CdFeCo$ на подложке). Изображение получено с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа в С МСМ или Д МСМ моде.

Элементы наноструктурирования: сама пленка является таким элементом наноструктурирования поверхности подложки.

Получение: термическое испарение материалов пленки в вакууме с последующим осаждением на подложке.

Применение: магнитные носители информации.

(Прим. ред.: это была магнитооптическая пленка с сайта компании NT MDT.)

Фото 7.

На изображении видны «холмики» достаточно малых размеров, ~200 нм и высотой ~60 нм.

Изображение получено с помощью атомно-силового микроскопа, так как отчетливо виден 3D-рельеф поверхности — на это указывают характерные размеры частиц. Построение этих частиц такое: 2 рядом, затем одна отсутствует. Возможно, что это подложка с нанесенным на нее нанорельефом. К примеру, это могут быть затравки из металла для последующего роста вискеро-

Элементы наноструктурирования: такими элементами могут быть «холмики» на поверхности и их расположение.

Получение: нанесение с помощью СБОМ-литографии.

Возможное применение — направленный рост вискеро-

(Прим. ред.: в данном случае это магнитные наночастицы кобальта, полученные с помощью микросферной литографии.)

Фото 8.

На изображении видны «кусты», выращенные на длинных «палочках» диаметром в единицы микрон. Возможно, что это вискеры SnO_2 создали такую причудливую форму. К тому же, размер составляющих этот «куст» «прутиков» около 1 микрона. Изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: вискеры, посаженные на волокна матрицы.

Получение: по механизму ПЖК (Пар-Жидкость-Кристалл). Сначала готовят монооксид олова, который термически переводят в газовую фазу. Газ-носитель, к примеру, N_2 доставляет этот пар к подложке, на которую предварительно нанесены эти волокна. На ее поверхности и происходит диспропорционирование на металлическое олово и SnO_2 , из которого и состоят вискеры.

Применение: газовые сенсоры. Такие «кусты» обладают высокой удельной поверхностью.

Фото 9.

На изображении отчетливо видны параллельные полосы. Такие полосы могут наблюдаться в модулированных структурах при получении изображения методом просвечивающей электронной микроскопии. Примером такого вещества может быть $Bi-2212$ ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$), в котором на каждую пятую элементарную ячейку в окружении атома Bi приходится один «лишний» атом кислорода, из-за неидеального расположения атомов Bi в слоях Bi_2O_2 . Кроме этого, на изображении видны темные и светлые области. Скорее всего, это можно отнести к неоднородностям (возможно, другим фазам, так как граница достаточно четко выражена), распределенным по объему. Самое простое: введение в материал Pb^{2+} и окисление в Pb^{4+} .

Элементы наноструктурирования: окисленные частицы внутри образца.

Получение: керамическим методом из соответствующих весовых форм (оксиды, карбонаты и т. д.) с последующим окислительным отжигом.

Применение: ВТСП с высоким критическим током можно применять для создания линий передачи переменного тока, трансформаторов, такие материалы также могут найти применение в магниторезонансных томографах и при создании левитирующего высокоскоростного транспорта.

Фото 10.

По очертаниям похоже на сферу, из которой вынули сегмент. Такое может произойти при испарении растворителя из капли аэрозоля, полученного распылением раствора в горячую печь, т. е. пиролиз этого аэрозоля (испаряющийся растворитель может буквально разрывать «каплю»). К тому же, размер полученной сферы ~ одному микрону. Возможно, что это наночастицы ферромагнитного вещества из задачи 10.

К примеру, это может быть $ZnFe_2O_4$ или что-то в этом духе. Изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии, потому что при малом размере ~200 нм, а изображение достаточно четкое, к тому же на подписи к фотографии указано напряжение, по-видимому, разгоняющее электроны ($ETH = 5,00 \text{ kV}$).

Элементы наноструктурирования: таким элементом могут являться сами «дырки», которые увеличивают площадь поверхности, а следовательно, энергия при разогреве частиц в переменном магнитном поле будет передаваться быстрее от этой частицы к клетке.

Способ получения: смесь растворов нитратов железа и цинка распыляется в некоторый объем (чтобы капельки были поменьше, можно использовать дополнительно ультразвуковое облучение), через который продувается газ-носитель (к примеру, N_2) с необходимой скоростью.

Применение: такие частицы (как отмечалось в задаче 10) могут быть использованы для лечения раковых опухолей.

(Прим. ред.: $ZnFe_2O_4$ не может использоваться для гипертермии, так как он является антиферромагнетиком и цитотоксичен.)

Фото 11.

На изображении представлена пористая структура с достаточно большим размером пор, который не соответствует размерам пор цеолитов. Возможно, что составное вещество представляет собой оксид кремния или алюминия. Изображение получено с помощью растровой электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: к ним можно отнести сами поры.

Получение: сначала собирается «каркас» из сферических органических частиц, затем поры между сферами пропитывают этилатом кремния (или изопропилатом алюминия). Затем проводят гидролиз в растворе при $pH \sim 7-8$, после чего удаляют органическую «матрицу» термической обработкой, при этом образуются связи «кремний – кислород – кремний».

Применение: возможно, что такие материалы получат применение в качестве абсорбентов сажи и т. п.

(Прим. ред.: в данном случае существенно, что поры упорядочены и соответствуют по размерам оптическому диапазону. Что бы это ни было (а это диоксид титана), структура

представляет собой фотонный кристалл со структурой инвертированного опала.)

Фото 12.

У основания «иголок» видны уширения. Размер иголок достаточно большой (~1–10 микрон), размер подложки тоже (~500 микрон). Возможно, что эта фотография иллюстрирует рост вискероидов в заданном направлении. Фотография сделана с помощью сканирующего электронного микроскопа. К примеру, это вискероиды SnO_2 .

Элементы наноструктурирования: сложно сказать, потому что размер всех элементов изображения порядка нескольких микрон.

Получение: вискероиды формируют по механизму ПЖК (Пар-Жидкость-Кристалл). Сначала готовят монооксид олова, затем на пластинку наносят маленькие капельки золота. Подогревают подложку, при этом капельки золота превращаются в жидкость в виде шариков, которые не смачивают поверхность. Затем термически испаряют монооксид олова, в газовой фазе диспропорционирующий на олово и диоксид олова. Синтез проводят при низком парциальном давлении олова. Оксид олова в виде жидкости «садится» на капельку золота и начинает диффундировать через нее к поверхности подложки. На стыке капельки золота и несмачиваемой поверхности растет вискероид, на острие которого постоянно остается жидкая фаза.

Применение: вискероиды из диоксида олова, обладая большой удельной поверхностью, могут применяться в качестве газовых сенсоров.

(Прим. ред.: в данном случае это классическая фотография кремниевых вискероидов, использующихся в качестве острий для атомно-силовой микроскопии (Е.И. Гиваргизов). Упорядоченное расположение маленьких вискероидов на торце большого возникает в силу того, что островки «катализатора» — золота — в методе ПЖК распределили на торце крупного нитевидного кристалла кремния с помощью электронной литографии, после чего нагрели и с помощью CVD (химическое осаждение из газовой фазы) вызвали рост вискероидов с использованием этектических капелек кремний-олово.)

Фото 13.

На изображении видны светлые «палочки» диаметром ~100–200 нм с более темной «головкой» на конце. Длина этих палочек составляет ~600–700 нм. Возможно, что это нанонити ZnO , рост которых катализируется каким-либо металлом. Боковые отростки созданы как раз наночастицами этого металла. Изображение получено с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: сами «палочки» являются такими элементами. Получение: нанонити образуют по механизму ПЖК, выращивая «нанолес» на специальной подложке с предварительно нанесенным на нее катализатором.



Применение: оксид цинка — отличный фотоземиттер с шириной запрещенной энергетической зоны 3,37 эВ. Такие нанонити могут применяться при создании LED.

(Прим. ред.: в данном случае это вискеры MgO с катализатором в виде металлического кобальта.)

Фото 14.

Справа в углу изображена структура, в которой желтые атомы, возможно, либо кислород, либо сера, а красные — атомы металла. На изображении видны параллельные полосы. Такая структура очень похожа на многостенную нанотрубку. Возможно, что это нанотрубки V_2O_5 или MoS_2 (WS_2). Изображение получено с помощью просвечивающей электронной микроскопии, так как, используя этот метод анализа, можно получить информацию о внутренней структуре материала (в данном случае — стенки и полости нанотрубки). О применении этого метода свидетельствует и размерная шкала, указанная на изображении.

Элементы наноструктурирования: сама многостенная нанотрубка является таким элементом.

Получение: для получения таких нанотрубок из сульфидов молибдена или вольфрама достаточно взять соответствующий оксид и ввести его в реакцию с сероводородом. Сначала частицы покрываются слоем сульфида, а затем происходит диффузия сероводорода внутрь частицы, образуя слоистую структуру.

Применение: данные нанотрубки могут применяться в качестве добавок к различного рода смазкам, так как образованные слои достаточно трудно порвать, зато они смогут «скользить» друг относительно друга и вполне могут заменить добавки на основе графита.

Фото 15.

На изображении отчетливо видна сферическая форма частиц материала. Размер такой сферы составляет ~2–3 микрона. К тому же, эти частицы имеют форму полой (или, возможно, сплюснутой) сферы, о чем можно судить по градиенту цвета (практически не изменяется в центре, сгущаясь к краям). Возможно, что это частицы алюмосиликата. Изображение получено с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: частицы, скорее всего являются сферами, а не шарами.

Получение: совместный гидролиз тетраэтилата кремния и изопропилата алюминия в присутствии ПАВ (например, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$), которые являются темплатом для образования сферы. Органика удаляется термической обработкой. На такую матрицу можно наносить металлы пропиткой в растворе соли металла с последующим восстановлением в токе водорода.

Применение: химически инертный носитель для катализаторов, покрывая такие сферы металлом (например, серебром, никелем), можно

использовать полученный материал для каталитического окисления метанола или водорода.

(Прим. ред.: в данном случае это водорастворимые, соляные, полые микросферы, содержащие магнитные наночастицы оксида железа (III), полученные пиролизом аэрозоля.)

Фото 16.

На изображении видны «палочки», между которыми натянута «пленка». «Палочки» размером ~1 микрон. Возможно, что эти «палочки» — вискеры, а «пленка» — составная часть реакционной смеси. Возможно, что при получении вискеро-манганита бария такая пленка образуется из хлоридного флюса, затвердевшего между вискерами. Изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: к таким элементам можно отнести «пленки» между вискерами.

Получение: возможно, что кристаллизацией в расплаве, содержащем необходимые количества оксидов бария и марганца, а также некоторое количество легкоплавкой матрицы, которую постепенно изотермически испаряют.

Применение: для очистки воздуха на вредных предприятиях — вискеры манганита бария будут работать как катализатор, а «перепопки» между вискерами будут задерживать не очень мелкие частицы.

(Прим. ред.: в данном случае это манганит бария $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ с туннельной структурой, некоторые микрофотографии которого имелись в разделе «Галерея» сайта www.nanometer.ru. Ажурная пленка — гель пентоксида ванадия, высушенный после заморозки жидким азотом с использованием сублимационной сушки. Применение — в качестве катодного материала в химических источниках тока. Можно было бы предложить и другие подобные варианты.)

Фото 17.

На изображении представлены нити, сросшиеся в достаточно крупные волокна. Возможно, что они представляют собой нитевидные частицы какого-нибудь металла. Возможно, что таковым являются Ni, Co. А такие причудливые формы получаются при использовании пористого материала в качестве темплата. Таким материалом может быть пористый оксид алюминия или кремния. Изображение получено методом растровой электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: сами наночастицы представляют собой наноструктуры.

Получение: нити никеля осаждаются электролитическим способом.

Применение: никель является прекрасным катализатором, а модифицированный таким образом этот металл приобретает достаточно большую удельную поверхность, что является одной из важнейших характеристик катализатора.

Фото 18.

На изображении отчетливо виден «паркет» из частиц материала. Существуют области, в которых пластинки, составляющие «паркет», ориентированы параллельно друг другу и разделены границами. На другой фотографии показаны таблетки из этого материала. На нижней «подложке» видна «изморось», которая обычно образуется на поверхности достаточно охлажденного тела, следовательно, изображение было получено при низких температурах. Таким образом, можно предположить, что данный материал представляет собой ВТСП. Возможно, что такое текстурирование позволит достичь больших критических токов. Предположительно — это иттрий-бариевый купрат.

Изображение получено с помощью оптического микроскопа, использующего поляризованный свет. Таким образом удается достичь высокой разрешающей способности, к тому же, у изображения появляется цвет.

Элементы наноструктурирования: к таким элементам, скорее всего, можно отнести необычный «паркет».

Получение: такого рода вещества получают керамическим методом из весовых форм соответствующих металлов (оксидов, карбонатов и т. д.).

Применение: ВТСП с высоким критическим током можно применять для создания линий передачи переменного тока, трансформаторов, а также в магниторезонансных томографах и при создании левитирующего высокоскоростного транспорта.

(Прим. ред.: Иерархическая дефектная структура сверхпроводящей (ВТСП) пенокерамики на основе иттрий-бариевого купрата $YBa_2Cu_3O_7$. Данная фотография представляет большой методический интерес, поскольку наглядно демонстрирует сложную реальную структуру современных многокомпонентных неорганических материалов. Почти единственный путь получения такой микроструктуры, необходимой для рекордных сверхпроводящих характеристик, — кристаллизация расплава, так как в нем скорость диффузии компонентов гораздо выше, чем в твердом теле. Кроме того, из-за относительно малой вязкости рас-

плава возможна «подстройка» формирующихся анизотропных кристаллитов друг относительно друга как совпадающих частей мозаики. Ассамблеи псевдомонокристаллических областей, размер которых может достигать 0,5–5 см, являются основным мотивом микроструктуры в случае крупнокристаллической ВТСП-керамики, полученной из расплава. Каждый домен является агрегатом ламелей (5–50 нм) фазы $RBa_2Cu_3O_7$. Пластинки ориентированы параллельно друг другу и разделены малоугловыми границами, что делает их проницаемыми для протекания тока (полированные торцы пластинчатых кристаллов видны на фотографии). Микроструктура ВТСП-керамики, текстурированной с использованием расплавных методов, характеризуется существованием различных типов протяженных дефектов, таких как двойниковые границы (они видны на фотографии как чередующиеся красные и желто-розовые полосы на пластинчатых кристаллитах), высокодисперсные включения несверхпроводящих фаз (в данном случае — зерна «зеленой фазы» Y_2BaCuO_5), дислокации, микро- и макротрещины. Таким образом, реальная структура ВТСП-керамики, полученной из расплава, может быть рассмотрена как система с ярко выраженными «коллективными» сверхпроводящими свойствами, являющимися результатом специфических механизмов кристаллизации. Псевдомонокристаллические домены образуют макроскопические агрегаты, через которые потенциально могут протекать большие токи (гораздо больше, чем в обычных металлах-проводниках), поскольку микроструктурно они представляют собой систему с чистыми сверхпроводящими границами и двусосно-текстурированными кристаллитами. Большое количество дефектов способствует образованию системы эффективных центров захвата так называемых вихрей Абрикосова (магнитных флюксоидов), которые необходимо «пришпилить» дефектами (pinning), чтобы они не гуляли свободно по сверхпроводнику в сверхпроводящем состоянии, рассеивая энергию и приводя к возникновению электрического сопротивления.)



ЦЕРЕМОНИЯ ЗАКРЫТИЯ ОЛИМПИАДЫ

27 июня в 13⁰⁰ в Зале заседаний Ученого совета МГУ (9 этаж Дома культуры МГУ) состоялась официальная церемония закрытия Первой Всероссийской Интернет-олимпиады «Нанотехнологии — прорыв в будущее!», организованной Московским государственным университетом.

В повестке дня были следующие основные вопросы:

1. Вступительное слово.

Председатель Олимпиады, ректор МГУ, академик РАН В. А. Садовничий.

2. Итоги проведения Интернет-олимпиады.

Сопредседатель, академик РАН Ю. Д. Третьяков, чл.-корр. РАН Е. А. Гудилин.

3. Награждение победителей.

Председатель Олимпиады, Ректор МГУ, академик РАН В. А. Садовничий.

4. Награждение призеров.

Представители инновационных компаний и средств массовой информации, чл.-корр. РАН Е. А. Гудилин.

5. Выступления.

6. Фотографирование.

Все хорошее когда-нибудь заканчивается. 27 июня 2007 г. были подведены итоги Первой Всероссийской Интернет-олимпиады «Нанотехнологии — прорыв в Будущее!», поддержанной инновационным образовательным проектом МГУ и исследовательским центром компании Самсунг. Победители и призеры получили денежные призы и подарки от спонсоров в общей сложности на 200000 рублей. Но не в деньгах счастье! Главный результат — новые знания и опыт, полученные участниками. Церемония проходила в Зале заседаний Ученого совета МГУ под председательством Ректора МГУ, академика РАН Виктора Антоновича Садовничева, в присутствии членов РАН, ученых, преподавателей, профессоров МГУ, представителей инновационных компаний, работающих в сфере нанотехнологий, а также средств массовой информации. Зал вместил победителей, призеров Олимпиады и еще более 50 гостей.

Вторая Интернет-олимпиада по нанотехнологиям состоится в марте-апреле 2008 г. в новом, улучшенном формате (сроки и формат будут установлены официально на сайте олимпиады www.nanometer.ru).

Из речи Ректора МГУ, академика В. А. Садовничева:

«Развитие нанотехнологий в России, как и во всем мире, приобретает все большее значение. На мой взгляд, это связано с тем, что на-

нотехнологии — качественно новый скачок в нашем научном мировоззрении и будущих технических достижениях. С развитием науки и техники именно сейчас становится возможным увидеть сверхмалые объекты и даже манипулировать ими. Это дает мощнейший толчок к фундаментальному пониманию давно известных, а также вновь открываемых химических и физических процессов, что до этого делалось часто лишь умозрительно. Поэтому «нанонаука» — это, фактически, новая парадигма исследований. ... Именно такой подход может привести и уже начинает приводить к новым открытиям и революционным устройствам. Можно с уверенностью сказать, что XXI век будет веком наноматериалов и нанотехнологий.

В то же время, нанотехнологии — это не обособленная область знаний, это продукт классической химии, физики, механики, информатики, биологии и т. д. ... Создание новых нанотехнологий — это борьба и гигантский труд. Очевидно, что научно-исследовательские работы не могут возникнуть на пустом месте. Они должны быть ассоциированы как с российскими ведущими научными школами, так и с воспроизводством научных кадров, то есть фактически с комплексом мер по совершенствованию российского образования. ... Образовательная составляющая в области нанотехнологий должна присутствовать и ни в коем случае не отрицать достижений других наук, а, напротив, опираться на них для своего планомерного развития.

Московский Университет на протяжении ряда лет успешно развивает исследования в области наноматериалов. Нам удается не только создавать оригинальные курсы лекции в лучших традициях классического университетского образования, но и проводить фундаментальные и прикладные исследования с использованием самого современного научного оборудования. Конечно, в этой многоплановой, междисциплинарной области невозможно предложить блестящие идеи, основываясь лишь на старых знаниях и старом менталитете научного исследования. В области нанотехнологий невозможно победить и стать успешным и конкурентоспособным лишь на одном желании и удаче. Создать новые наноматериалы и устройства невозможно с использованием только отработанных годами традиционных подходов. Но университетский дух является тем катализатором, который помогает реализовать уникальные экспериментальные находки, поскольку для нанотехнологий, как нигде и никогда, жизненно необходимо уникаль-



Рис. 1. Ректор МГУ им. М.В. Ломоносова, академик РАН В.А. Садовничий зачитывает текст правительственной телеграммы в адрес участников и организаторов Интернет-олимпиады



Рис. 2. Декан факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, академик РАН Ю.Д. Третьяков делает доклад об итогах Интернет-олимпиады



Рис. 3. Е.А. Гудилин рассказывает о работе жюри Интернет-олимпиады

ное сочетание фундаментальных знаний, современных навыков научной работы, молодой энергии, умения нетривиально мыслить и нетривиально действовать.

Московский Университет уже второй год проводит подготовку принципиально новых, инновационных образовательных программ, которые призваны дать толчок к профессиональной подготовке новой генерации исследователей, которые будут всесторонне подготовлены к развитию нанотехнологий в нашей стране и коммерциализации полученных научных и прикладных разработок. Это еще одна, может быть, самая важная, самая острая, самая востребованная сейчас и в ближайшем будущем область деятельности для МГУ и других ВУЗов, развитие которой оправдывает любые вложенные в нее усилия и средства. Проведенная нами Интернет-олимпиада — наглядный и очень полезный результат инновационного образовательного проекта МГУ, показавший эффективность новых образовательных подходов, которые и дальше нужно всемерно развивать.

Подчас самое лучшее средство найти таланты — это честное соревнование. В этом году Московский Университет впервые провел Всероссийскую Интернет-олимпиаду «Нанотехнологии — прорыв в Будущее!», целью которой

было вовлечение новых молодых людей, новых талантливых исследователей в инновационные процессы в области наноматериалов и нанотехнологий. В жюри олимпиады были включены видные ученые и специалисты в области наноматериалов и нанотехнологий, члены Российской Академии Наук, профессора МГУ, руководители инновационных компаний. Реализация идеи олимпиады стала возможной благодаря созданию в рамках инновационного проекта МГУ универсального Интернет-портала www.nanometer.ru, который и послужил отправной точкой для всех, кто принял участие в этой необычной олимпиаде.

Я думаю, что в целом олимпиада прошла вполне успешно, особенно для ее участников, которые узнали для себя очень много нового, иногда совершенно неожиданного и поэтому еще более ценного для их самообразования. В этом отношении оказался верен старый принцип, что главное — не победа, а участие. Победителей же и призеров я от лица Московского Университета сердечно поздравляю с успешным решением сложных задач, а всем участникам, независимо от занятого места, желаю дальнейших творческих успехов и новых побед».

(Ректор МГУ, академик РАН В.А. Садовничий).



ПОЗДРАВЛЕНИЯ ОРГАНИЗАТОРАМ И УЧАСТНИКАМ ПЕРВОЙ ИНТЕРНЕТ-ОЛИМПИАДЫ ПО НАНОТЕХНОЛОГИЯМ

Высшая правительственная телеграмма в адрес Оргкомитета Интернет-олимпиады:

«... От имени Правительства Российской Федерации и от себя лично приветствую участников и организаторов Первой Всероссийской Интернет-олимпиады «Нанотехнологии — прорыв в будущее!». Сегодня мир вступает в эпоху, связанную с разработкой и практическим использованием достижений нанотехнологий. Ученые и инженеры нашей страны немало сделали в этой области, по целому ряду направлений мы занимаем передовые позиции. Россия имеет все шансы не только сохранить свое место среди стран, высокоразвитых в сфере нанотехнологий, но и добиться лидерства. Однако иметь шансы и реализовать их — это вещи совершенно разные. Здесь, безусловно, большую роль играют организационная работа, создание необходимых условий для творчества, для исследований и производства. Мы в недавно созданном Правительственном совете по нанотехнологиям хорошо это понимаем. Как и понимаем то, что любые наши усилия мертвы без смелого научного поиска, оригинальных идей, всего того, что и составляет суть вашей олимпиады. Поздравляю победителей олимпиады «Нанотехнологии — прорыв в Будущее!» Желаю всем ее участникам новых творческих свершений, которые, надеюсь, послужат прорыву в будущее нашей страны.»

Первый заместитель председателя Правительства Российской Федерации С. Иванов»

Академик РАН и НАН Украины Б. Е. Патон

«... От всей души горячо поздравляю организаторов, участников и, конечно, победителей блестяще проведенной и успешно завершенной олимпиады и выражаю надежду, что в дальнейшем такие состязания станут традиционными...»

Заместитель президента РАН — управляющий делами РАН, академик К. А. Солнцев

«... Примите мои поздравления и пожелания дальнейших творческих успехов...»

Академик РАН В. В. Осико (научный центр лазерных материалов)

«... Ваши знания оценивались в МГУ. Более квалифицированной экзаменационной ко-

миссии вряд ли можно себе представить. Тем почетнее Ваша победа. Те же из участников, кто не дотянул до победы — не печальтесь, Вы участвовали в замечательном событии, которое, не сомневаюсь, подвигнет Вас на новые попытки, одна из которых обязательно окажется удачной...»

Академик РАН А. Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН)

«... Вы можете гордиться своим первым шагом на увлекательном пути познания, открытий и достижений в этой многоплановой, междисциплинарной области. Именно за Вами, молодыми, нетривиально мыслящими учеными — будущее nanoиндустрии...»

Академик РАН Н. П. Алешин (МГТУ)

«... Быть участником первой Олимпиады по нанотехнологии — эпохальном научном направлении — большая честь и огромное достижение...»

Академик РАН В. Н. Анциферов (НЦПМ, г. Пермь)

«... Вы — первые победители и всегда будете первыми. Пусть это емкое слово — первые ... — вдохновляет Вас на жизненном пути...»

Член-корреспондент РАН А. Б. Ярославцев (отв. секретарь РФФИ)

«... Главное слово в прогрессе нанотехнологий, конечно же, предстоит сказать молодым талантливым исследователям, то есть — вам...»

Руководитель Ассоциации научных журналистов В. М. Егикова

«... Только настоящие романтики идут в науку! От всей души поздравляю всех, кто принял участие в этой олимпиаде и подтвердил свою верность науке. Поздравляю факультет наук о материалах и Московский университет, он подарил стране еще одну замечательную традицию — провел первую Интернет-олимпиаду по нанотехнологиям, которая наверняка будет иметь продолжение...»



СУРОВЫЕ ЛИЦА ПОБЕДЫ

Фоторепортаж непосредственно с места награждения
(фотографы: Д. Семененко (ФНМ МГУ) и Ф. Напольский (ФНМ МГУ))

Результаты олимпиады в отношении победителей оказались и неожиданными, и ожидаемыми. Неожиданными — потому, что получился достаточно большой разброс географических мест, в которых жили и творили призеры — от Минска (столица союзного государства) и до Камчатки. Наверное, это все же очень хорошо. Москва не показала абсолютной силы, лишь один из победителей — Евгений Смирнов (Факультет наук о материалах МГУ) был из Московского Государственного Университета, однако он, несомненно, был в очень большом отрыве (причем, по подтвержденным агентурным сведениям, делал все сам, делал долго и упорно). Неожиданными — потому что нашлись те, кто блестяще решил задания, которые мы считали очень трудными. А ожидания наши оправдались в том, что нашлись те, кто победил

достойно и бесспорно. В России (и Интернете) — много талантливых и умных ребят и девушек. Кстати, представительницы прекрасного пола проявили себя в Олимпиаде с самой лучшей стороны. Вот мнение одного из участников: «... по-моему, олимпиада прошла, как нельзя лучше. ... И она действительно стала стимулом для самообразования в области нанотехнологий. Я хочу как можно лучше подготовиться к следующей олимпиаде и участвовать в ней. К тому же все, что связано с «нано» — новое, передовое и очень интересное. ... В целом олимпиада мне очень понравилась. К тому же Интернетом может пользоваться огромное количество людей, а вот приехать на очный тур смогут немногие. Поэтому такая Интернет-олимпиада — очень удачное изобретение. Спасибо огромное организаторам!»



Уникальная фотография — победитель Е.А.Смирнов в окружении двух действительных членов Российской академии наук: ректора МГУ В.А.Садовниченко (слева) и декана Факультета наук о материалах Ю.Д.Третьякова (на ФНМ МГУ Е.А.Смирнов учится на 3 курсе)



Евгений Смирнов (в центре, 1 место) в окружении менее успешных участниц: А.А.Семеновой (слева) и М.Е.Гордей (справа)



А.В.Савостьянова с удовольствием рассматривает диплом, полученный из рук академика РАН В.А.Садовничева



Е.А.Степанов степенно принимает официальные поздравления



А.И.Дмитриев получает диплом за 3 место из рук Ректора МГУ академика В.А.Садовниченко





Е. Г. Евтушенко получает диплом от Ректора МГУ как лучший знаток сканирующей зондовой микроскопии



Д. Н. Дирин (ФНМ МГУ) получает приз «За волю к победе» от декана ФНМ МГУ академика Ю. Д. Третьякова



М. Е. Гордей получает приз по номинации «Содружество» от компании NT MDT



Третьекурсница из Улан-Удэ А. А. Семенова получает свой диплом



А. Р. Набиуллин (Минск) принимает дружественный диплом от Ректора МГУ академика РАН В. А. Садовничева



Нанотехнологическое братство ВУЗов — К. В. Малютин (МИСиС) получает диплом за свою железную волю к победе. Нанотехнологиям все возрасты покорны



Награждение А. Ю. Полякова — самого романтического участника. И самого прагматичного — он уже поступил на факультет наук о материалах МГУ!



К. В. Малютин получает оригинальный приз от представителя компании Samsung (в прошлом — выпускника ФНМ МГУ) И. В. Гольдта



Зарубежная участница Э.А.Иллин в форменной одежде за работой в «чистой комнате» в Германии



«Лучший» школьник Ярцев К.К. (Камчатка) во время своего скоротечного визита на химический факультет МГУ с заслуженным дипломом в руках



Е.С.Козлякова собственной персоной. Удачи в следующем году!

ПОБЕДИТЕЛИ В ЛИЦАХ

Смирнов Евгений Алексеевич, ПЕРВОЕ абсолютное место. Студент 2 курса МГУ им. М. В. Ломоносова, Факультет наук о материалах.

1. Откуда Вы слышали о наноматериалах и нанотехнологиях? «Во-первых, это журнал, который я постоянно читаю, чтобы расширить свой кругозор, “Вокруг Света”. Он, собственно, и стал первым источником сведений о наноматериалах и нанотехнологиях. Во-вторых, статьи и книги, которые были прочитаны в ходе работы в лаборатории. В-третьих, СМИ, а точнее, телевидение. Сейчас правительство приняло программу развития нанотехнологий в России и, соответственно, это осветили в СМИ.»

2. Скажется ли и как скоро внедрение наноматериалов и нанотехнологий на Вашей жизни? «Я думаю, что скажется и в самое ближайшее время..., хотя, если подумать, то уже называется, ведь те же компьютеры, сотовые телефоны, миниатюрные устройства, способные быстро измерить уровень сахара в крови у диабетика, и многое-многое другое. В будущем же, на мой взгляд, нанотехнологии разовьются настолько, что человеку при потере какого-либо органа вырастят такой же новый за считанные часы, нанороботы будут постоянно следить за нашим здоровьем, а также будут помогать строить здания в километры высотой, прокладывая углеродные нанотрубки внутри новых сортов бетона... Правда, такой фантастический мир наступит не скоро, лет через 50, как минимум.»

3. Хотели бы Вы посвятить карьеру нанотехнологиям и в какой области их приложения? «Надеюсь, что так и получится. Хотелось бы, конечно, чтобы сразу за разработкой фундаментальной науки шли исследования прак-

тического применения новых свойств наноматериалов. Для любого ученого будет большой радостью тот день или тот месяц, когда разработанная им методика или какое-либо открытое свойство, на поиск которых он потратил многие годы своей жизни, находят применение и позволяют улучшить жизни каждого человека. Мне больше всего нравится именно прикладная часть, а областей, в которых мне хотелось бы работать, очень и очень много, к примеру, углеродные нанотрубки, очень интересная тема — материалы для жестких дисков с перпендикулярным методом записи, OLED дисплеи, создание которых позволит делать компьютер в виде ручки, и многое другое. В мире слишком много интересных и важных проблем, чтобы я смог их здесь перечислить.»

4. Что бы Вы хотели узнать о нанотехнологиях и наноматериалах? «Я являюсь студентом ФНМ и надеюсь, что к концу обучения я смогу сформулировать ответ на этот вопрос более подробно, а пока могу сказать лишь одно (но зато самое главное, по крайней мере, для меня): каковы принципы работы квантового компьютера? что необходимо сделать ученым, занимающимся нанотехнологиями и материалами, чтоб создать его? Но это тема слишком глубокая и обширная. Было бы неплохо, если на нашем факультете создали бы группу, которая будет заниматься разработкой материалов для OLED или чего-нибудь в этом духе {такая группа есть — это группа профессора А.Р.Кауля, именно его молодые коллеги и составляли задачу про OLED — Прим. Е.А.Гудилина}. Я считаю, что такого рода исследования подняли бы престиж факультета (а то мне уже надоело сво-



им друзьям объяснять, что наш факультет занимается разработкой наноматериалов), к тому же, наладив сотрудничество в этой сфере с другими группами ученых и фирмами, заинтересованными в создании новых материалов для OLED, удалось бы отправлять за границу на стажировку большее количество студентов, использовать уникальное оборудование, ... и, в конечном счете, заинтересовать умных, трудолюбивых студентов (а в будущем и ученых) прекрасной, занимательной работой, которая будет приносить не только удовольствие, но и деньги. Есть великое множество проблем в этой сфере, над которыми пора задуматься и нам.»

Савостьянова Анастасия Владимировна, ВТОРОЕ абсолютное место. Студентка 2 курса Московского государственного университета приборостроения и информатики, кафедра «Автоматизированные системы обработки и управления информацией».

Узнала о нанотехнологиях из телевизионных и радиопередач, через Интернет, рассказывали преподаватели. Считает, что нанотехнологии уже сказались в разных сферах жизни. «Хочу пойти работать в высокотехнологичную компанию (например Intel, если получится). Хотелось бы узнать, что могут дать нанотехнологии для прогресса и обычным людям (обществу), что они дают науке, как исследуются наноматериалы, как они будут использоваться в электронике, как они будут использоваться в медицине. Было очень интересно отвечать на вопросы олимпиады, точнее находить столь интересные ответы, так как я узнала много нового.»

Дмитриев Алексей Иванович, ТРЕТЬЕ абсолютное место. Аспирант второго года обучения в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), отдел строения вещества, группа динамики твердого тела.

«Наноматериалы — предмет моих научных изысканий. Думаю, в ближайшие несколько лет внедрение полупроводниковых магнитных наноструктур в практику (магнитные сенсоры и датчики, носители информации и т. д.) будет являться результатом, в частности, моей научной работы. Я уже посвятил себя научной работе, занимаюсь полупроводниковыми магнитными наноструктурами. В 2005 г. окончил Оренбургский государственный университет (специальность: радиофизика и электроника). Тема выпускной работы (рук. профессор Кучеренко) была связана с влиянием магнитного поля на аннигиляцию триплетных экситонов в органических полимерных цепях. В 2005 г. поступил в очную аспирантуру Института проблем химической физики РАН. Научный руководитель д. ф.-м. н. Моргунов Р. Б. Тема диссертации связана с изучением магнитных свойств наноматериалов. А именно: полупроводниковые одномерные и двумерные

наноструктуры, наночастицы металлов в немагнитных матрицах, высокоспиновые кластеры Mn12, химически связанные с молекулами органических проводников. Основные результаты: обнаружен ферромагнитный резонанс в полупроводящих нанопроволоках, теоретически предсказанный квазиодномерный спиновый резонанс в одномерных полупроводящих нанопроволоках, проявляющийся в наличии в спектре дополнительных пиков диполь-дипольного взаимодействия, спин-волновой резонанс и магнетосопротивление в тонких полупроводящих пленках. Основной научный интерес представляют полупроводящие наноструктуры, в них обнаруживается много интересных и еще до конца не понятых свойств, явлений, эффектов.»

Степанов Евгений Александрович, номинация «Лучший молодой ученый». Студент 5 курса Самарского государственного университета, кафедра органической химии.

Информацию о нанотехнологиях получил в Интернете на сайте www.nanometer.ru. «О наноматериалах слышу по телевидению, вижу в Интернете (в новостях), слышал на лекциях по супрамолекулярной, коллоидной химии и химии ЖК. Очень надеюсь, что развитие нанотехнологий скажется на нашей жизни. Хочу создать свое предприятие, связанное с нанотехнологиями и наноматериалами. Возможно, это будет наномедицина. Хочу узнать о самых передовых разработках в области нанотехнологий и наноматериалов, о практическом применении и использовании наноматериалов и нанотехнологий. Увлечаться химией стал с 5 класса, когда пролистал учебник по химии за 8 класс своей старшей двоюродной сестры. Первые увлечения химией, как у большинства людей, по настоящему увлеченных химией, были связаны с пиротехникой, а позже (начиная с 10 класса) с взрывчатыми веществами. Этот интерес не остывал до 3 курса университета. В школе очень увлекался неорганикой, участвовал в областных олимпиадах по химии, но выше второго места не занимал. Считаю, что в этом деле не обошлось без коррупции и «своих людей». В университете же распределился на кафедру органической химии, т. к. в органике я видел больше перспектив и мест для работы по специальности. Помимо химии, увлекаюсь также плаванием, очень люблю путешествовать по разным странам и испытываю огромное удовольствие от созерцания красот природы, от общения с людьми другого мировоззрения, от познания культуры других государств. Увлекаюсь также ядерной физикой и психологией. В последнее время стал увлекаться политикой. Это увлечение связано с пониманием того, что как бы ни финансировало государство науку, все равно этого финансирования в России будет недостаточным.

Поэтому легче сначала заработать и преумножить свое богатство, а после использовать его на свои научные нужды и интересы да еще и инвестировать в идеи коллег.»

Евтушенко Евгений Геннадиевич, номинация «Знаток сканирующей зондовой микроскопии». Аспирант 3 года обучения, МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической энзимологии.

«Сфера научных интересов — разработка высокочувствительных методов иммуноанализа с применением АФМ в качестве детектирующей системы — тесно связана с нанотехнологиями и нанонауками. Если я преуспею в своей научной работе, то вполне возможно, что через 5–7 лет в каждой клинике мира АФМ-иммуноанализ заменит классический плащечный вариант ИФА. Уже сейчас наноструктурированные электрохимические биосенсоры, разрабатываемые другой исследовательской группой нашей лаборатории, проходят клиническое тестирование. Так что можно сказать, что бионанотехнологии уже изменили мою жизнь и жизни многих миллионов больных. Если абстрагироваться от моей научной работы, технология изготовления процессоров уже перешагнула рубеж «нано» — последние два года процессоры изготавливаются по 90 и 67 нм процессам. Дальнейшее развитие вычислительных мощностей невозможно без продвижения «вглубь», то есть уменьшения размера действующих элементов микросхем. Из области электроники можно также привести пример OLED — тонких пленок органических веществ, используемых в качестве источников света. Появление таких устройств уже сейчас совершает революцию — их используют везде (меня лично касается это тем, что данная технология используется в моем мобильном телефоне, и одна из наиболее часто используемых его опций, помимо звонков и SMS — это фонарик, который может светить до 5 ч подряд на одном заряде батареи, анод которой, кстати, тоже изготовлен не без участия нанотехнологий). Я хотел бы проводить научные исследования в области нанобиотехнологий, в частности, в области наноструктурированных биосенсорных систем. Помимо базового биохимического образования, я участвовал в Европейской школе по нанонаукам и нанотехнологиям (ESONN). Таким образом, основа моих нанотехнологических знаний заложена. Но нанотехнологии и наноматериалы — настолько бурно развивающаяся область, что без постоянного чтения новостей и отслеживания новых тенденций в данной области знания быстро устаревают. Поэтому в настоящий момент актуальными являются именно новости и обзоры из разных областей нанотехнологий и нанонаук.»

Семенова Анна Александровна, номинация «Любитель нанотехнологий». Студент 3

курса Бурятского государственного университета, г. Улан-Удэ.

1. Откуда Вы услышали о наноматериалах и нанотехнологиях? «По телевидению, рассказывали представители крупной фирмы или компании, читала в газетах, книгах, видела в Интернете и на сайте www.nanometer.ru.»

2. Скажется ли и как скоро внедрение наноматериалов и нанотехнологий на Вашей жизни? «Да, в недалеком будущем, практически через 1–5 лет»

3. Хотели бы Вы посвятить карьеру нанотехнологиям и в какой области их приложения? «Да, хочу заниматься наукой и преподаванием в ВУЗе и/или буду заниматься исследованиями в институте РАН, или пойду работать в высокотехнологичную компанию, или организую свою собственную компанию.»

4. Что бы Вы хотели узнать о нанотехнологиях и наноматериалах? «Что это даст для прогресса и обычным людям (обществу), что они дают науке, как исследуются наноматериалы, как они будут использоваться в электронике, медицине, как они могут улучшить экологию, как они будут использоваться в ракетокосмической технике, как они могут использоваться в антитеррористической деятельности.»

Поляков Александр Юрьевич, номинация «Романтик нанотехнологий». 11 класс СУНЦ МГУ (студент 1 курса ФНМ МГУ).

1. Откуда Вы слышали о наноматериалах и нанотехнологиях? «Слышал в школе, в ВУЗе, по телевидению, читал в книгах («Введение в нанотехнологию» (Кобаяси), журнал «Нанометр», «Атлас микроструктур» ФНМ МГУ), рассказывали студенты и выпускники школы, видел в Интернете (www.fnm.msu.ru, <http://nanoenot.pisem.net>, на сайте www.nanometer.ru).»

2. Считаете ли Вы, что внедрение наноматериалов и нанотехнологий скажется на Вашей жизни? «Да, в недалеком будущем, практически через 1–5 лет.»

3. Хотели бы Вы посвятить карьеру нанотехнологиям? «Да, хочу заниматься наукой, возможно — исследованиями в институте Российской Академии Наук. Хотел бы пойти работать в высокотехнологичную компанию, в будущем хочу заниматься этим зарубежом.»

4. Что бы Вы хотели узнать о нанотехнологиях и наноматериалах? «Общие понятия, что они дают науке, как исследуются наноматериалы, как они будут использоваться в электронике, как они будут использоваться в медицине, как они могут улучшить экологию, как они будут использоваться в ракетокосмической технике.»

Ярцев Кирилл Константинович, номинация «Лучший школьник». 11 класс, Камчатская область, г. Ключи-1, СОШ № 5.

О нанотехнологиях впервые услышал на дне открытых дверей в РХТУ им. Менделеева. «Раз-



витие нанотехнологий, конечно, скажется на нашей жизни, ведь уже выпускают изделия с применением наноматериалов (теннисные мячи, ракетки, одежда). По-моему мнению, количественное присутствие наноматериалов в нашей жизни будет только увеличиваться. Я собираюсь полностью погрузиться в мир нанотехнологий и материалов (после поступления). А в какой области — даже пока не знаю, их так много, и везде огромные перспективы. Хотя бы взять ВТСП, широчайший простор для научной деятельности. Или УНТ ничем не уступают (по широте применения) ВТСП. Нанотехнология — область междисциплинарной науки, поэтому нельзя ограничиваться только одной сферой. Хотел бы больше узнать о физико-химических свойствах квантовых точек, нанокластеров, вискеро-в.»

Гордей Мария Евгеньевна, номинация «Содружество» (специальный приз компании NT MDT). 1 курс Белорусского государственного университета, химический факультет, г. Минск.

«Первый раз слово “нанохимия” я услышала на лекции по химии. Это было в первом семестре. Нам говорилось о том, что один из объектов изучения этой новой отрасли обязательно станет предметом наших исследований. И это правда. Мне кажется, что приставка «нано-» уже прочно вошла в мою жизнь. Я достаточно часто общаюсь с наночастицами, потому что моя научно-исследовательская работа связана с получением наночастиц серебра. Кроме того, меня просто тянет к наноразмерам и всему, что с ними связано. Я думаю, что с учетом тех ударных темпов, которыми сейчас развивается нанохимия, а вместе с ней и нанотехнологии, и наноматериалы, результаты исследований и разработок в данной области достаточно быстро займут прочные позиции в жизни общества и моей жизни в частности. Некоторые нанотехнологии и наноматериалы уже внедрились в нашу жизнь, однако мне кажется, что на общеизвестном уровне это произойдет через лет 10–15, так как такого рода новейшие разработки требуют тщательной проверки и проведения длительных лабораторных испытаний. Я, несомненно, хочу посвятить и карьере, и жизнь нанотехнологиям. Пока трудно сказать, в какой области я хотела бы заниматься, потому что я не настолько хорошо с ними знакома. Сейчас я занимаюсь получением наночастиц серебра различного размера и думаю, что продолжу этим заниматься в дальнейшем. О нанотехнологиях и наноматериалах я хотела бы знать ВСЕ и как можно больше!!! Буквально все: их получение, применение, преимущества, недостатки, свойства — словом, ВСЕ!

Дополнительно о себе хотелось бы сообщить, что мне очень нравится нанохимия. Я занимаюсь научной работой, которая тоже связана с этой отраслью. Цель моей научной рабо-

ты заключается в установлении зависимости размера получаемых наночастиц серебра от концентрации восстановителя и ионов серебра. Наночастицы получают в растворе с использованием цитрата натрия в качестве восстановителя и стабилизатора. Я занимаюсь этим примерно полгода, и у меня есть некоторые результаты. Я точно знаю, что пойду на кафедру неорганической химии через 2 г, если к этому времени не появится кафедра нанохимии. Но пока я на первом курсе. Я очень хотела бы поблагодарить за организацию такой олимпиады. Задания очень интересные. Их очень хотелось решать. Это очень важно, потому что за 2 года участия в предметной олимпиаде по химии я встречала такие задачи, которые хотелось просто отложить в сторону. Это самое страшное чувство из тех, которые может вызвать задача. А за эти 2 недели участия в Интернет-олимпиаде я узнала больше, чем за полгода. Спасибо за это!»

Набиуллин Александр Ринатович, номинация «Содружество» (специальный приз компании NT MDT). Инженер (фактически — младший научный сотрудник) Института Физико-Органической Химии Академии Наук Беларуси, г. Минск.

1. Откуда Вы слышали о наноматериалах и нанотехнологиях? «Много информации гуляет по Интернету, кроме того участвовал в разработке базы знаний, среди тем которой были и темы по нанотехнологии.»

2. Скажется ли и как скоро внедрение наноматериалов и нанотехнологий на Вашей жизни? «Да, скажется. Сроки — от года до трех лет.»

3. Хотели бы Вы посвятить карьеру нанотехнологиям и в какой области их приложения? «Сейчас я разрабатываю промышленные коллоидные препараты и поверхности, модифицированные наночастицами. Область приложения — медицина и ветеринария. Так что получается, что уже посвятил.»

4. Что бы Вы хотели узнать о нанотехнологиях и наноматериалах? «Чем больше, тем лучше. Лишней информации не бывает. В настоящее время моя научная работа состоит в разработке коллоидных препаратов для ветеринарии и в разработке методов модификации полимеров для создания аффинных сорбентов. При создании ветеринарных коллоидных препаратов использую знания из коллоидной, органической, неорганической химии, биохимии и химии полимеров. Основные материалы по этой тематике имеют практическую значимость и закрыты для публикации. Для создания аффинных сорбентов необходима органическая химия, химия полимеров, химия белка. Эта тематика, к сожалению, разработана пока слабо, и материалов, достойных публикации, недостаточно. По-

лучается, что в круг моих научных интересов попадают коллоидная химия, органическая химия, неорганическая химия, химия полимеров, химия белка и биохимия. По окончании вышеперечисленных разработок хочется заняться исследованиями в областях плазменной модификации поверхности, создании высокопрочных полимерных композитных материалов и функционализированных материалов медицинского назначения (в первую очередь, материалов для аффинной детоксикации организма). Веду занятия в группах с углубленным изучением химии. Ребята очень любознательные и со значительными знаниями, поэтому для более-менее вразумительного ответа на их вопросы надо знать и геологию, и химическую технологию с металлургией, и ракетную технику, и методы медицинской диагностики, и многое другое. Наверное, во многом благодаря им мне удалось сохранить знания, полученные в университете, и значительно их расширить. Много читаю, причем самую разнообразную литературу научной или технической направленности. Люблю гулять пешком. Каким-либо видом спорта профессионально не занимаюсь, но с удовольствием играю в волейбол, бадминтон, ринго. Из других занятий — люблю работать с металлом (сталь), деревом, изготавливать из этих материалов различные вещи. Большое удовольствие доставляет изобретение и изготовление из подручных материалов новых устройств и приспособлений для различных целей.»

Дирин Дмитрий Николаевич, специальный приз Оргкомитета «За волю к победе». Студент 5 курса Факультета наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова.

«О нанотехнологиях слышал в школе, в ВУЗе, по месту работы; слышал по телевидению; рассказывали представители крупной фирмы или компании; читал в газетах; читал в книгах; видел в Интернете. Развитие нанотехнологий скажется на нашей жизни в недалеком будущем, практически через 1–5 лет. Хочу пойти работать в высокотехнологичную компанию. Хочу узнать о нанотехнологиях, что они дают науке; как исследуются наноматериалы; как они будут использоваться в электронике; как они будут использоваться в медицине.»

В настоящее время Д. Дирин вполне успешно занимается синтезом и детальным исследованием квантовых точек на основе халькогенидов кадмия, а также полупроводниковых систем «ядро-оболочка». — Прим. Е. А. Гудилина}

Малютин Константин Викторович, специальный приз Оргкомитета «За волю к победе». Соискатель ученой степени кандидата наук, Московский институт стали и сплавов, кафедра высокотемпературных процессов, материалов и алмазов.

«О наноматериалах и нанотехнологиях узнал из спецкурсов: “Перспективные материалы и технологии”, “Ультрадисперсные системы”, “Физико-химия ультрадисперсных систем” на своей кафедре. Внедрение нанотехнологий повлечет за собой востребованность специалистов, в том числе и моего профиля, что напрямую повлияет на состояние бюджета моей семьи и мою научную карьеру. Я надеюсь на то, что лет через 15 внедрение нанотехнологий в медицину позволит нам стать более здоровыми и увеличить продолжительность активной жизни, например. Я бы хотел посвятить свою карьеру конструированию наносистем (наноустройств). О нанотехнологиях и наноматериалах я бы хотел узнать по возможности больше.»

ILIN Elena Amelie (Илин Елена Амели), специальный приз Оргкомитета «За волю к победе» (по почте). Студентка 5 курса. Technical University of Kaiserslautern, Physics and Technology of Nanostructures group.

«О наноматериалах и нанотехнологиях слышишь сейчас все чаще и чаще в средствах массовой информации. В моей учебе я выбрала это как дополнительное направление. В Университете были предложены интересные лекции по этому направлению. Наноматериалы и технологии окружают нас в повседневной жизни больше, чем мы об этом думаем и замечаем. Самый простой пример — компьютер (транзисторы, чипы), без которого не обходится сейчас ни один студент. Другой пример: одномолекулярные пленки покрывают эмаль зубов во рту и тем сохраняют их от порчи. Я нахожу очень интересным работать в этой области. С каждым днем увеличиваются возможности и потребности этой отрасли науки, и она становится более многогранной, переплетаясь с химией, физикой и биологией. На условиях задач этой олимпиады я познакомилась с другим лицом нанотехнологий. До сих пор я работала только с наноструктурированием кремния. Это означает: Top to Bottom. В олимпиаде же встречается чаще Bottom to Top. В дополнение к анкете могу сообщить, что до замужества меня звали Лелица Елена, сейчас Илин Елена Амели. Закончила я Физико-математический лицей в г. Черкассы в Украине в 1999 г. В школе увлекалась физикой. В 1997 г. получила Диплом третьей степени на Всеукраинской олимпиаде по физике. Подготовил меня учитель Полищук Игорь Иванович, который позже стал победителем конкурса «Учитель года-2003» Курской области. Два года я проучилась в Черкасском государственном университете на физическом факультете. После замужества уехала в Германию, где в 2002 г. поступила в технический университет города Кайзерслаутерн. В данный момент пишу дипломную работу в



группе «Физика и технология наноструктур». Большую часть работы составляет оптимизация процесса реактивного ионного травления кремния для создания трехмерных структур заданной формы. Немного занималась КОН-травлением и фотолитографией, имею опыт работы в Cleanroom class 100. Наша группа молодая и только два года назад начала свою полноценную работу, поэтому публикаций пока нет, но мы надеемся на успех в дальнейшем.»

Козлякова Екатерина Сергеевна, специальный приз Оргкомитета «За волю к победе» (по почте). МОУ Глубокинская СОШ № 32 (Ростовская область, Каменский район, поселок Глубокий).

«Впервые о нанотехнологиях прочитала в журнале “Вокруг Света”, и меня та статья очень заинтересовала. Но возможности найти еще какую-либо информацию по этой теме у меня тогда не было. Когда появился Интернет, искать информацию стало намного легче. Я считаю, что очень скоро новые технологии коренным образом повлияют на жизнь каждого человека. В наше время внедрение новейших изобретений происходит намного быстрее, чем, скажем, несколько десятилетий назад, и я верю, что нанотехнологии — это та отрасль, которая скоро станет основой для удовлетворения все возрастающих нужд человечества. Эта моя розовая мечта — посвятить свою жизнь новейшим исследованиям в этой области. Но, к сожалению, я еще не достаточно много знаю о нанотехнологиях, чтобы определиться, какой именно области их приложения отдать предпочтение. Я понимаю, что все узнать о нанотехнологиях невозможно, но очень интересно. Мне бы хотелось узнать побольше не только о применении наноматериалов и нанотехнологий, но и о том, каким образом ученые получают эти новые вещества с необычными свойствами, как именно работает и из чего состоит атомно-силовой микроскоп и многое-многое другое, что прямо или косвенно связано с этой новейшей отраслью. Очень жаль, что в Интернете еще не накопилось достаточно информации по этой теме, или она разбросана на разных неизвестных сайтах. “Нанометр”, пожалуй, самый объемный сайт в этой области.»



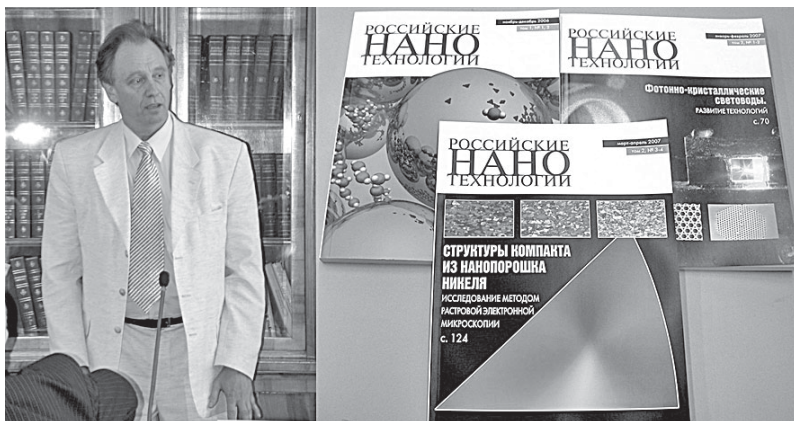
М. Гордей (Белоруссия), А. Поляков (СУНЦ), а также сопровождающие персоны за праздничным столом на ФНМ МГУ после завершения Интернет-олимпиады



К. Малютин, И. Семенова, А. Савостьянова, Е. Степанов, А. Семенова, А. Набиуллин готовятся к праздничному чаепитию



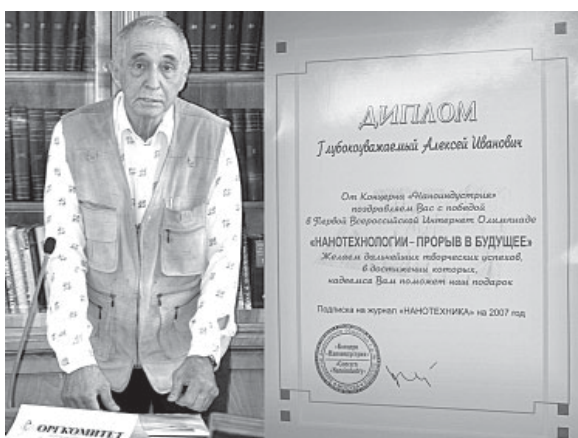
И. В. Гольдт (Samsung, слева) разделяет удовольствие праздничного чаепития с Е. Евтушенко (задний ряд), супругой К. Малютина, родителями призеров и Д. Дириным (ФНМ МГУ)



Журнал «Российские Нанотехнологии» подарил на закрытии Интернет-олимпиады «себя» — 3 номера



DVD архив журнала «Наука и жизнь» за 16 лет для призеров Интернет-олимпиады



Журнал «Нанотехника» дарит сертификаты на подписку во время закрытия Интернет-олимпиады по нанотехнологиям. Для получения журнала было достаточно сообщить в редакцию свой адрес



«Наука и жизнь» и «Химия и жизнь» и «Альтернативная энергетика и экология» (информнаука с альтернативной энергетикой в сердце) — соседи на закрытии Интернет-олимпиады по нанотехнологиям



← НТ МДТ вручает КПК на Интернет-олимпиаде по нанотехнологиям

Бумажный «Нанометр» и прототип «Наноазбуки»



↑ Призеры, победители и организаторы Интернет-олимпиады «Нанотехнологии — прорыв в Будущее!»



→ НТЦ «Бакор» на Интернет-олимпиаде по нанотехнологиям подарил, как и НТ МДТ, КПК

КОНКУРС КОМПАНИИ САНТ-ГОБЕН (ФРАНЦИЯ)

В рамках договора о сотрудничестве, заключенного между французской корпорацией Saint-Gobain и Факультетом наук о материалах, проведен конкурс на лучшую студенческую литературно-аналитическую работу (эссе на английском языке). Этот конкурс достаточно уникален, поскольку в области естественных работ проводился, пожалуй, впервые в России.

Работы в объеме 6–10 страниц были представлены на английском языке, совместное российско-французское жюри проверило и оценило работы. По условиям соглашения Saint-Gobain и ФНМ студент, занявший первое место в конкурсе (а им стал студент 3 курса ФНМ МГУ А. Б. - Тарасов), получит приглашение от Saint-Gobain совершить поездку во Францию во время зимних каникул. Цель поездки — знакомство с лабораториями фирмы, располагающимися в пределах Большого Парижа. Длительность поездки — 1 неделя; поездка и пребывание во Франции полностью оплачиваются фирмой Saint-Gobain. Студенты, занявшие второе и третье места на конкурсе, получают право и финансовую поддержку для совершения в зимние каникулы поездки недельной длительности на предприятия, принадлежащие Saint-Gobain, в России.

В 2007 г. основными темами конкурса были выбраны следующие:

1. Self-repairing materials

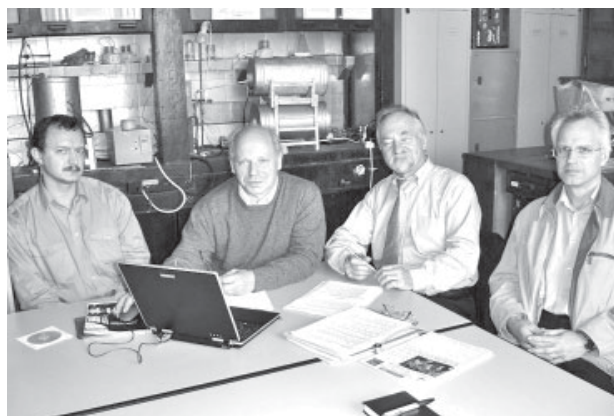
So-called self-repairing materials would benefit from self-stimulated repairing mechanisms, due to some peculiarity of their structure or of their composition. They would be able to support mechanical stresses and aggressive environment longer than ordinary materials. It is proposed to identify mechanisms that could bring self-repairing functionality to materials such as glasses, ceramics, polymers or composites, more generally building materials.

Компания Saint-Gobain (www.saint-gobain.com) — мировой лидер в области производства и разработки материалов на основе стекла и керамики. Компании принадлежат заводы и исследовательские лаборатории во многих странах, в том числе в России. Рамочное соглашение ФНМ с Saint-Gobain предусматривает: дополнительные учебные мероприятия (лекции, экскурсии, стажировки в лабораториях фирмы), призванные совершенствовать знания выпускников ФНМ о современных материалах на основе стекла и керамики и способствующие их научному творчеству в этих областях; учреждение 2-х вакансий postdoc'ов для работы в лабораториях ФНМ по темам, представляющим взаимный интерес компании Saint-Gobain и ФНМ; организацию конкурса студенческих работ на присуждение премии Saint-Gobain.

applied to both new and already well-known thermoelectric materials? Consider two cases: bulk materials and thin film materials (possibly, multilayers?).

4. Cleaning materials surfaces with supercritical fluids

For the industry, it is important to elaborate very performing processes for the cleaning of the surfaces of non-metallic materials (glasses, ceramics, semiconductors), with low toxicity and friendly for the environment. Is the supercritical fluid technology well suited for that?



2. Photocatalytic and hydrophobic surfaces

The glass industry already produces flat glasses having undergone a surface treatment (covered by TiO_2 , for example) that allows obtaining degradation properties of the dirtiness of the glass surface thanks to the action of the ultraviolet radiation. But these layers are usually hydrophilic. It is of interest to seek for some new materials and/or treatments producing same self-cleaning properties but with a hydrophobic property of the layers or films. Are there materials or combination of materials which, deposited as coatings, would achieve these two requirements?

3. Nanostructured thermoelectric materials

Thermoelectric materials are used to produce electricity from a temperature gradient or, inversely, to produce temperature gradient from an applied voltage. It is believed that nanostructured thermoelectric materials will possess of much higher levels of performance. What are the mechanisms justifying this statement? And how this principle could be

САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

А. Б. Тарасов

Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, Москва, 119992
Тел.: 939-47-29, факс: 939-09-98

Introduction

Last 50 years a great development has been made in polymer materials and now they are used very widely. They are used in aerospace, car, military etc. industries, and its consumption grows in all fields.

If you close your eyes and point out to anything around, you will surely point out to an object, which was made out of polymers: cloths, cars, furniture, compact disks and disk boxes, household appliances, plastic coating, interior trim ... even a keyboard, which I used to type this essay, and monitor you are reading it on, are made out of polymers.

Polymer and polymer composites have a lot of advantages over other materials, such as resistance to intrusion of environmental chemicals, increased/beneficial vibration damping, energy absorption, electromagnetic transparency, toughness, control of stiffness, high strength to weight ratios, and being lightweight to decrease dead load as well as transport costs.

Unfortunately, in spite of all these exceptional features, plastic materials show one very painful aspect: many widely used polymers are susceptible to damage in the form of cracks, which are formed deeply inside, where its detection is difficult and its cure is practically impossible. Cracking leads to mechanical degradation of fibre-reinforced polymer composites; in microelectronic polymeric components it can also lead to electrical failure. Micro-cracking induced by thermal and mechanical fatigue is also a long-standing problem in polymer adhesives.

For a long time people dream about self-healing materials — materials inspired by biological

systems, where an externally induced damage triggers an internal healing response routines.

It is important to realize that creation of materials, what will be able to self-repair eternally, is impossible of law of conservation of energy and entropy reasons. However, it is urgent to create such materials that will be able to endure critical load and prolong its lifetime until a manual repair will be available, without critical effect. Such materials would be used for medical implants to function for a certain time until surgery operation, or for aircraft space devices to accomplish landing in extreme situation without an accident.

Self-healing materials is a very young field of research. First investigations have been done in mid 90s by Scott R. White and co-workers. Since that time, there are several approaches and methods of creating these systems has made. Here are some of them.

Encapsulated micro-spheres

Materials, developed on this idea, consist of a self-healing polymer that incorporates a microencapsulated healing agent (dicyclopentadiene, DCPD) and bis-tricyclohexylphosphine benzyldene ruthenium (IV) dichloride, a solid chemical catalyst known as Grubbs' catalyst, in a polymer matrix. When a crack appears in the polymer and grows under cyclic loading in tension, embedded microcapsules are rupturing by this crack growth, and release the dicyclopentadiene into the crack plane through capillary action. Polymerization of the dicyclopentadiene is triggered by contact with the suspended catalyst phase.

As the healing reaction progresses, the crack plane fills with polymerized dicyclopentadiene which



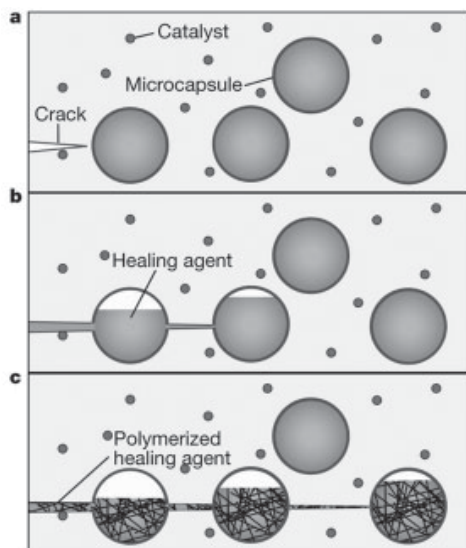


Fig. 1. Schematic of self-healing material with incorporated microspheres during fatigue (© 2001 Nature Publishing Group)

glue together a crack periphery. As prof. Brown's works has shown, these materials system recovers up to 90 % of its original fracture toughness.

The healing agent/catalyst couple has been chosen because it satisfies several requirements critical for achieving high healing efficiency. First, the healing agent possesses a low viscosity, which facilitates its flow into the crack plane and allows for complete coverage of the exposed surfaces. Second, this solid-phase catalyst remains reactive during and after curing of the coating. Finally, the catalyst particles quickly dissolve on contact with the monomer in the crack plane and polymerize the DCPD under ambient conditions, producing a tough crosslinked polymer

Technology for embedding microcapsules in polymers already exists and is widely used in the paints industry; the capsules could be produced relatively easily using standard processing techniques; and the insertion of small, spherical particles into a brittle matrix is known not to weaken the material's mechanical properties.

Imperfection of this method lies in the difficulty of using it in low temperature, under high stress intensity and relative complexity of production.

Effectiveness of the healing depends on the amount of time the system has been allowed to heal. DCPD molecules should have time to fill the crack and undergo polymerization before the crack periph-

ery breaks up too much. As the temperature is lowered, the amount of time, required for healing, increases, and this effect, coupled with the relatively high melting point of many reacting monomers, limits the temperature window over which practical self-healing can occur. Using monomers with low melting point can to solve this problem.

This approach also can be used in brittle polymers for prevention incipient fracture. For example, imagine duct coat inside and outside with holeproof cloth which won't allow it to break into pieces after external impact. Then in the course of time, after the pieces will glue up together, material will repair some part of his original fracture toughness. If external coat will be waterproof, it may also be useful in subsea works.

Hollow glass fibres

Usage of composites in airplane production has been growing every year for the past thirty years. Forty percent of that growth is in military aircrafts. A major portion of the growth occurs due to the need for composite-based specialties, such as tails, rudders, doors, and flaps. Advantages are light weight in relation to strength. For example: glass fiber composite is five times stronger than aluminum, carbon reinforcing can give up to 30-40 % structural weight reduction. Boeing's F/A18 Hornet has 50 % of its skin made up of composite material.

Similar approach for self-repairing materials creating is incorporating hollow glass fibers (HGFs) repair components filled, in laminates. Fiber reinforced polymer (FRP) composite materials are leading contenders to improve the efficiency and sustainability of many forms of transport. However, despite they show an amazing strength, in many

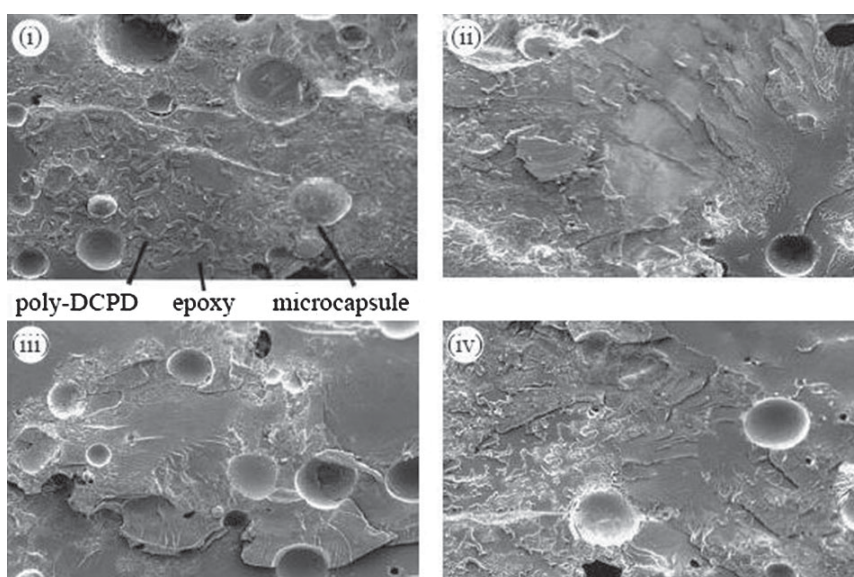


Fig. 1. SEM of the fracture plane of a self-healing polymer (A. S. Jones et al. J. R. Soc. Interface (2007))

cases materials which able to heal himself are urgent. Self repairing materials can be very suitable for this requirement.

The self-healing fibers can be introduced within a laminate fiber-reinforced polymer as additional plies at each interface, at damage critical interfaces or as individual filaments spaced at pre-determined distances within each ply.

A typical hollow fibre self-healing approach used within composite laminates could take the form of fibres containing a one-part resin system, a two-part resin and hardener system, or a resin system with a catalyst or hardener contained within the matrix material.

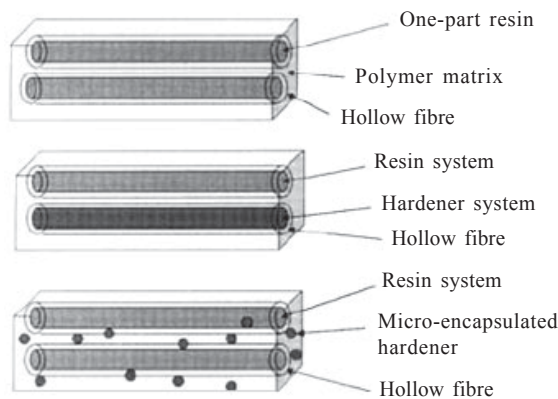


Fig. 3. Schematic of different hollow fibre self-healing approaches (R. S. Trask et al. J. R. Soc. Interface (2007))

HGF within composite material filling, using a vacuum-assisted technique, with healing resin (Cytec Cycom 823).

During a damage event, some of these hollow fibres will fracture, thus initiating the recovery of properties by 'healing' whereby a repair agent flowing out from within any broken hollow fibres to infiltrate the damage zone, and acts to ameliorate the critical effects of matrix cracking and delamination between plies and, most importantly, prevent further damage propagation. This release of repair agent mimics the bleeding mechanism in biological organisms.

Hollow glass fibres are used in preference to embedded microcapsules because they offer the advantage of being able to store functional agents for self-repair as well as integrating easily with and acting as a reinforcement.

In comparison with ordinary FRP, materials with HGFs inclusion have some reduction to an initial strength and thereby have less damage tolerance. However in Williams's and Trask's experiments, has shown, that after small heal-

ing time these materials, contain 200 μm HGF, can restore to 87 % of their natural strength.

Unfortunately if crack faces will be separated more than 30 mm, capillary forces will be probably insufficient, or there will be inadequate resin volume released to fully infiltrate the damage. It is also necessary to choose fibres materials with low surface wetting energy for reducing of capillary effects.

Much works remains to be done in developing a healing agent suited to this application, providing controllable initiation on demand, robustness in stoichiometry and longevity in the uncured state.

Self-healing materials with microvascular networks

In both previous cases, the major imperfection is impossibility to repeat a healing in same location, because after rupture of the embedded capsules or HGFs localized region is depleted of healing agent and further repair is impossible.

Modern bio-inspired materials, that mimic a human skin, are able to solve this problem and are capable independently to repair repeated damage events.

The outer epidermal layer of skin is composed of multiple sublayers that work in concert to continually rebuild the surface of the skin, whereas the underlying dermal layer supplies the epidermis with nutrient-laden blood and regulates temperature. Because skin serves as a protective barrier, any damage must be rapidly and efficiently healed. A cut in the skin triggers blood flow from the capillary network in the dermal layer to the wound site rapidly forming a clot that serves as a matrix through which cells and growth factors migrate as healing ensues. Owing to the vascular nature of this supply system, minor damage to the same area can be healed repeatedly.

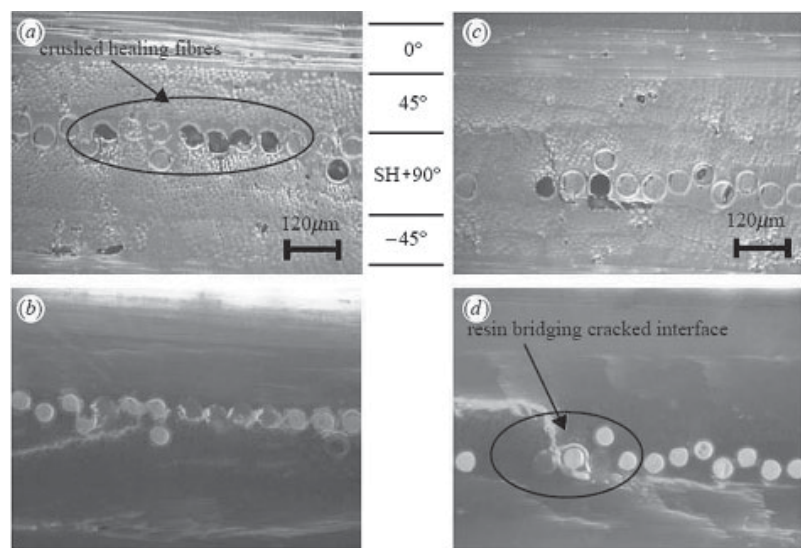


Fig. 4. Crushed-healing fibres located under the impact site viewed under (a) normal and (b) UV illumination. Healing resin bridging cracked interface viewed under (c) normal and (d) UV illumination (R. S. Trask et al., J. R. Soc. Interface (2007))

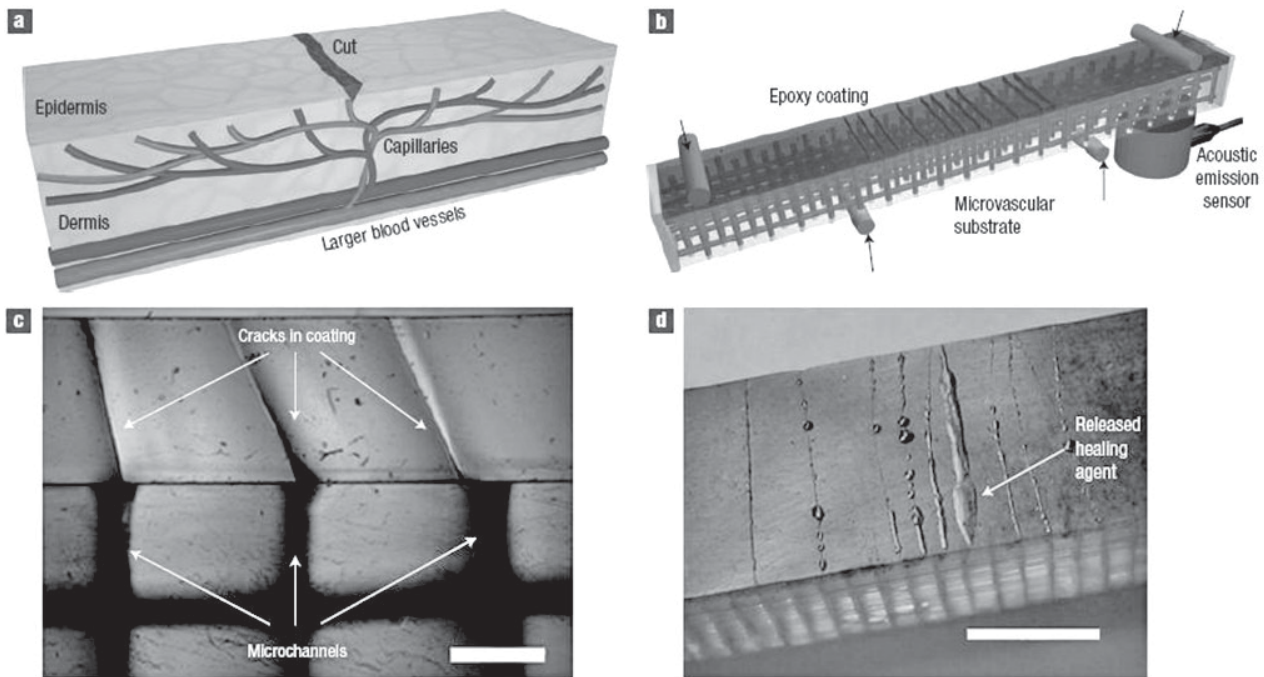


Fig. 5. Self-healing materials with 3D microvascular networks: *a* — schematic diagram of a capillary network in the dermis layer of skin with a cut in the epidermis layer; *b* — schematic diagram of the self-healing structure composed of a microvascular substrate and a brittle epoxy coating containing embedded catalyst in a four-point bending configuration monitored with an acoustic-emission sensor; *c* — high-magnification cross-sectional image of the coating showing that cracks, which initiate at the surface, propagate towards the microchannel openings at the interface (scale bar = 0,5 mm); *d* — optical image of self-healing structure after cracks are formed in the coating, revealing the presence of excess healing fluid on the coating surface (scale bar = 5 mm) (Jeffrey S. Moore et al., © 2007 Nature Publishing Group)

Using soft lithographic and directwrite assembly methods materials with complex embedded pervasive microvascular networks can be created. After that, an epoxy coating is deposited on a more ductile substrate that contains a microvascular network. Solid catalyst particles are incorporated within the coating and the network is filled with a liquid healing agent and then sealed.

Healing agent/catalyst couple in this approach has chosen identical as in microencapsulated materials.

The coating-substrate specimen is loaded until crack initiation occurs at the surface of the coating, where the tensile stress is maximum. The resulting cracks are attracted to the more compliant regions of the substrate created by the presence of fluid-filled micro channels and then arrested at the coating-substrate interface. After damage occurs in the coating, healing agent wicks from the micro channels into the crack(s) through capillary action. No external pressure is required. Once in the crack plane, the healing agent interacts with the catalyst particles in the coating to initiate polymerization, rebonding the crack faces. After a sufficient time period, the cracks are healed and the structural integrity of the coating is restored. As cracks reopen under subsequent loading, the healing cycle is repeated.

As a presence of channels impacts the structural properties of the substrate, networks with

maximum channel spacing and minimum channel diameter are desirable. The spacing between channels in a given layer is limited to approximately ten times the channel diameter owing to the viscoelastic properties of the fugitive ink. In addition, the channel diameter must be large enough for healing agent to flow through the network to the cracks in the coating. The channel diameter of 200 μm is sufficiently small to minimize the total pore volume, yet large enough for ease of fabrication and network operation

The limitations associated with depletion of embedded catalyst and the necessity to re-supply multiple healing agents within these architectures may be overcome by implementing a new microvascular design based on interdigitated dual networks. This improved design will allow new healing chemistries (for example, two-part epoxies) to be exploited, which could ultimately lead to unlimited healing capability. It is possible imagine extending this approach further to integrate pumps, valves and internal reservoirs, as well as to introduce new functionalities, including self-diagnosis or self-cooling, through the circulation of molecular signals, coolants or other species.

Thermosetting epoxy resins with dissolved linear polymer

Described above liquid resin-based systems are capable of autonomic healing, as they do not need

any external effect, because the mechanism of healing involves the fracture of the vessels containing the healing resins. However, while autonomic healing is possible in these systems, more efficient recovery of matrix strength is observed at an elevated temperature. Any new resin would need to have equivalent thermo-mechanical properties to at least an epoxy for use as a matrix in fibre composites. Thus their advantage against another approach, the solid-state self-repairing systems is somewhat reduced.

This self-healing materials consist of a thermosetting epoxy resin into which a linear polymer is dissolved. The solubility parameters are matched so that dissolved 'healing agent' remains uniformly dissolved in the matrix, without phase separation. The linear polymer should be bonded into the three-dimensional epoxy matrix through hydrogen bonding but become mobile above a particular temperature. Thus, on heating, the 'healing agent' can diffuse throughout the matrix bridging any closed cracks within it.

The requirements for solid-state healing of a thermo-set resin, which used the thermal diffusion of a healing agent, are as follows:

- The healing agent should be reversibly bonded (e. g. through hydrogen bonding) to the cross-linked network of the cured resin below the minimum healing temperature to limit its effect on thermo-mechanical properties.
- The healing agent should become mobile above this minimum healing temperature so that it can diffuse across a hairline crack, such as a transverse crack, to provide a recovery in strength.
- The healing agent should have sufficient viscosity to avoid entrapment of bubbles in the material.
- The addition of the linear chain molecule should not significantly reduce the thermo-mechanical properties of the resin matrix.

In professor S. A. Hayes investigations, the matrix resin was chosen to be a blend of Epikote 828 (a diglycidylether of bisphenol A) cured with nadic methylene tetrahydrophthalic anhydride (NMA) and the mercaptan accelerator, Capcure 3-800. The healing agent which proved to be effective in his previous papers was a polybisphenol-A-co-epichlorohydrin with $\bar{M}_w = 44000 \text{ g mol}^{-1}$.

Experiments has shown, that matrix containing 7.5 % (optimum concentration) of healing agent exhibit approximately 50 % repairing of origin impact strength after healing by heating without external restraint for 2 h at 130 °C.

Having been included in smart composite system, suggested in S. A. Hayes works, which combines structural health monitoring with a self-healing resin, this materials demonstrate genuine self-repairing properties. For example, self-sensing of micromechanical damage in the form of

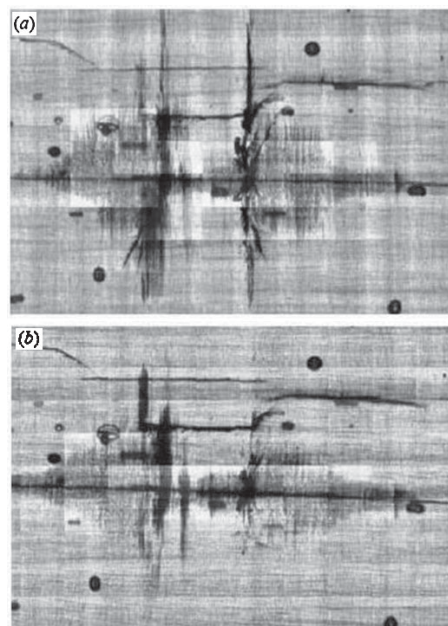


Fig. 6. Optical micrographs of a glass fibre composite subjected to two impact and heal cycles showing the closure of damage in a healable matrix composite: a — non-healed and b — after healing (S. A. Hayes et al., *J. R. Soc. Interface* (2007))

matrix cracks and delaminations have proved possible for carbon fibre laminates using a triangulation approach. Since the detection method employs the change in resistance in the sensed carbon fibre laminate, the sensor can also be used as a local heating element.

The main advantage of the described solid-state approach is that it is based on conventional matrix resin technology. Therefore, the whole range of current matrix systems has the potential to be modified for healing. In addition, there is no requirement to incorporate special reinforcing fibres or microcapsules; therefore, in principle, conventional. Unfortunately, exactly sensor and heating systems necessity makes this approach application rather difficult.

A hybrid polymer gel with controlled rates of cross-link rupture and self-repair

Damage in the polymer materials can be repaired not only through creation new chemical bonds, as healing agent polymerization, but also by the re-creation of the same chemical bonds that are ruptured in the damage event.

In this case, the loss of stress-bearing after external impact must occur through bond rupture that is reversible, and the bonds must break in a way that does not lead to subsequent, mechanically unproductive reactions.

To preserve a desired structure, reversible interactions might be combined in a composite material with components that preserve a memory of the desired state: encasement within an exoskeleton; tethering to an endoskeleton; or with an additional 'fixed' system in an interpenetrating network.

In prof. F. R. Kersey's works describe a hybrid polymeric consist of permanent, structural component is a polymer network created by covalent cross-links between polymer chains and reversible, potentially self-healing component is a metal-ligand coordination complex between a bi-functional Pd(II) or Pt(II) pincer complex, and a polymer side-chain pyridine

Unfortunately I could not find an information about any practical realization of this approach, maybe because it very new, but is seems for me very promising.

This strategy — make no resistance for extreme impact, witch may lead to damage, and slowly restore origin shape after damage event — used already in some nature and safety device. However it can not be realized widely in industry because of high costs of components.

Electro hydrodynamic self-repairing

Another bio-inspired materials are based on classic blood clot scenario, using a principle of electro hydrodynamic (EHD) flow to replicate the same functions in a synthetic material, prof. Ilhan Aksay from Princeton University suggested.

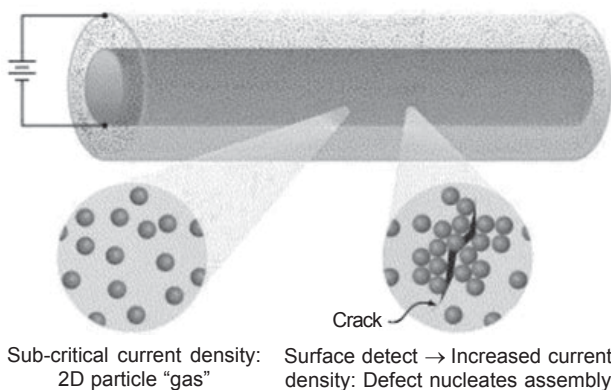


Fig. 7. Electrohydrodynamic aggregation of particles (Ilhan Aksay, Princeton University)

He describes a test system in which a suspension of colloidal particles is enclosed between the walls of a double-walled cylinder. The cylindrical walls are coated with a thin conducting layer, followed by an insulating film, and are then attached to an electrical power source. This forms a double-wall electrode system that can be activated if the insulating film fails. If the structure is damaged in any way, leading to crack formation in the insulating film, the colloidal particles aggregate (similar to blood coagulation) at the de-

fect site by EHD flow and trigger the first stage of self-healing, he explains.

The system's dependence on a continuous electric field is analogous to biological materials, which rely on a continual sensing mechanism provided by nerve endings.

Conclusions

Because of its unique features, R&D of self-healing polymer materials will grow in many fields of application together with total growth of plastics consumption in a world. Key question of creating industrially used self-healing polymers is economical feasibility of large-scale usage of such materials. They could be undoubtedly used in such fields like medicine, aerospace or nuclear power production, where impossible to overestimate a cost of damage, that could be induced by a loss of protective or constructive features of used polymer materials.

References

1. Verberg R., Dale A. T., Prashant Kumar, Alexeev A., Balazs A. C. Healing substrates with mobile, particle-filled microcapsules: designing a 'repair and go' system // *J. R. Soc. Interface*. 2007.
2. Dry C. Self-Repairing Polymer Composites for Airplanes // *Natural Process Design*. 2005.
3. Kersey F. R., Loveless D. M., Craig S. L. A hybrid polymer gel with controlled rates of cross-link rupture and self-repair // *J. R. Soc. Interface*. 2007.
4. Toohy K. S., Sottos N. R., Lewis J. A., Moore J. S., White S. R. Self-healing materials with microvascular networks // *Nature Materials*. 2007.
5. Hayes S. A., Zhang W., Branthwaite M., Jones F. R. Self-healing of damage in fibre-reinforced polymer-matrix composites // *J. R. Soc. Interface*. 2007.
6. Kessler M. R., Sottos N. R., White S. R. Self-healing structural composite materials // *Composites*. 2003.
7. Trask R. S., Williams G. J., Bond I. P. Bio-inspired self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres // *J. R. Soc. Interface*. 2007.
8. White S. R., Sottos N. R., Geubelle P. H., Moore J. S., Kessler M. R., Sriram S. R., Brown E. N., Viswanathan S. Autonomic healing of polymer composites // *Nature*. 2001. 409.
9. Jones A. S., Rule J. D., Moore J. S., Sottos N. R., White S. R. Life extension of self-healing polymers with rapidly growing fatigue cracks // *J. R. Soc. Interface*. 2007.
10. Gould P. Self-help for ailing structures // *Materials Today*. 2003.



CLEANING MATERIALS SURFACES WITH SUPERCRITICAL FLUIDS

L. Veryaeva

Laboratory of Chemical Thermodynamics,
Faculty of Materials Science of Moscow State University

The aim of this overview is to introduce supercritical fluids in the whole and their use in the industry as cleaning materials.

In order to discuss the potentials of supercritical fluids (which will be called SCF after that) it needs to give some basic definitions:

Supercritical fluid is the fourth state of matter which can be obtained above supercritical conditions, at which point liquid and vapor states become indistinguishable. Supercritical conditions (supercritical pressure and supercritical temperature) are different for every individual substance.

Supercritical point is the pressure and the temperature condition above which a chemical can no longer be vaporized, but, at the same time, the fluid does not retain its liquid-phase characteristics.

Supercritical cleaning is the surface cleaning technique which uses supercritical fluid as a cleaning agent.

A supercritical fluid actually has physical properties somewhere between those of a liquid and a gas (table 1).

Supercritical fluids have a list of qualities unique to their fluid state; that differs from the

characteristics and properties of either the vapor or the liquid phases.

A pressure-temperature ($P-T$) phase diagram, shown in fig. 1, illustrates the nature of a supercritical fluid. The diagram shows schematic $P-T$ regions where phase the single phases exists individually. The macroscopic behaviour of the fluids is characterized by mechanical and thermal instabilities. The density of SCF strongly correlates with even small pressure variations vicinity of the critical point. Interface between gas and liquid state disappears because the latent heat of vaporization becomes null, the density of the gas phase becomes equal to that of the liquid phase.

The author [3] regards supercritical fluid state as the simultaneous coexistence free molecules and the clusters of weak joined molecules. The chaotic order of the molecules inside the clusters differs from the order in the real liquid phase. It is a very dynamic system with high velocities of single molecules which form the clusters and low velocities of single molecules leaving the clusters at the same time. Consequence of this fact is the high diffusivity and low viscosity of supercritical fluids.

Other authors [4] try to explain the increase of the fluid compressibility (another important characteristic of SCF) by the local fluctuation of density. The fluid can be described as a system consisting of microdomains with localized densities of both gaseous and liquid levels which are in dynamic equilibrium (with a life time of approximately 100 ps) (fig. 2a).

Table 1
Physical properties of gas, liquid and supercritical fluid of typical organic fluid (order of magnitude) [1]

State	Density, g/ml	Diffusivity, cm ² /s	Dynamic viscosity, g/cm·s
Gas	10 ⁻³	10 ⁻¹	10 ⁻⁴
Liquid	1.0	10 ⁻⁶	10 ⁻²
Supercritical fluid	10 ⁻¹	10 ⁻³	10 ⁻⁴



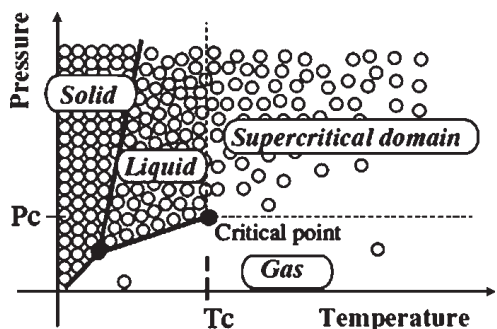


Fig. 1. Schematic representation of the microscopic behaviour of pure fluid in the P - T phase diagram [2]

Such interpretation of supercritical state supposes that local inhomogeneity of a SC solvent will have important consequences on the structural organization and the dynamics of solvation. In the review [4] it is also suggested the mechanism of solution in supercritical fluid by aggregation of solvent SCF molecules around the solute (fig. 2b).

As it was said previously physical properties of supercritical fluids depend on small variations of pressure and temperature which was shown in the article [5] by the example of several SC chemicals (fig. 3, 4).

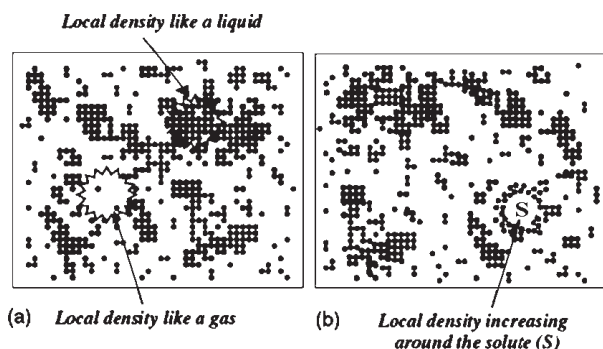


Fig. 2. Schematic representation of the molecule distribution simulation in a supercritical pure fluid (a) and solvent and solute molecules in a supercritical solution (b) [4]

At temperatures above the critical point, the surface tension vanishes. The absence of surface tension combined with liquid-like densities offers the possibility of solution based processes in the highly confined geometries of microelectronic structures.

Thus supercritical fluids are able to spread out along a surface more easily than a true liquid because they have lower surface tensions than liquids. At the same time, a supercritical fluid maintains a liquid's ability to dissolve substances that are soluble in the compound, which a gas cannot do.

Summarizing everything it might be said that current scientific and industrial interests in using supercritical fluids can be explained by: high density (liquid-like behavior), high solvent ability (in comparison with liquid), low viscosity, high diffusivity (gas-like behaviour) and high compressi-

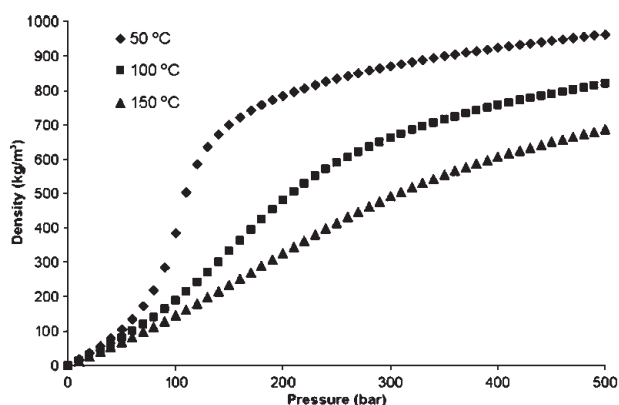


Fig. 3. Isotherms of supercritical CO_2 show tunable liquid-like densities [5]

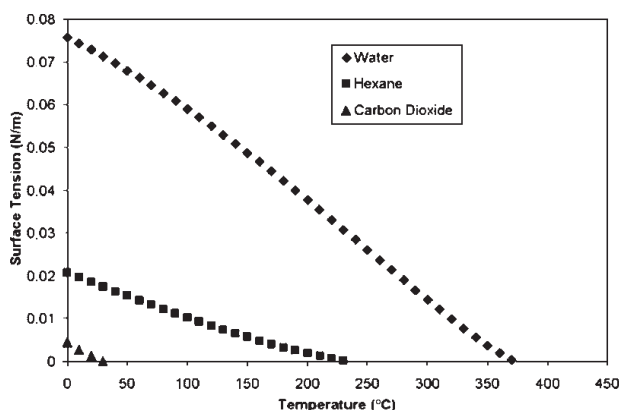


Fig. 4. Surface tension change with increasing temperature of three solvent systems. Surface tension drops to zero as the material exceeds T_c under saturated conditions. Water offers a very small window on potential operation, irrespective of corrosion concerns. Hexane possibly has some, higher temperature opportunities, while CO_2 offers zero surface tension over the whole range, making it the most attractive option [5]

bility which are intermediate between those of liquids and gases and which are continuously adjustable from gas to liquid with small pressure and temperature variations.

This combination of these characteristics allows to improve mass transfer rates, effectively decreasing the time required to move the contaminants into the bulk supercritical fluid stream, thus providing rapid material cleaning.

Every pure substance has its own supercritical characteristics. But not all of chemicals are widely used in supercritical cleaning applications. Almost all hand books contain the values of critical properties equally with other general physical constants. Table 2 presents these properties of some matters [6, 7].

Nowadays carbon dioxide (CO_2) is probably the most widely used fluid in supercritical cleaning applications (about 90 % of the whole SCF technology efforts toward supercritical CO_2). [8] Cleaning with CO_2 is advantageous from an environmental point of view because it is non-toxic, virtually inert, non-flammable, and non-ozone

Table 2
Critical constants of some chemicals [6]

Chemical name	T_c , K	P_c , MPa
Ethylene	282.34	5.041
Ethanol	514.0	6.137
Xenon	289.77	5.841
Cyclohexene	560.4	4.072
2-propanol (iso)	508.3	4.760
Benzene	562.05	4.895
Toluene	591.80	4.110
Ammonia	405.5	11.35
Propane	369.83	4.248
Carbon dioxide	304.13	7.375
Water	647.14	22.06

depleting; has a supercritical temperature near ambient temperatures (good for temperature sensitive parts); and keeps excellent solvent properties in its supercritical state. After cleaning, the only waste stream generated are the contaminants that were removed from the part that was cleaned and CO_2 gas can be collected again for a new circle of cleaning process. It might become a continuous process. There are no large, liquid streams to treat (as there is with aqueous cleaning) or air streams to treat (as is the case with some solvent cleaning solutions).

Of course supercritical water is extremely attractive because of its environmental characteristic and availability. However its critical constants ($T_c = 674$ K and $P_c = 22$ MPa) are too high and demands more serious equipment to provide human safety.

Xenon (inert gas) is also considered as alternative supercritical cleaning material especially taking into account its absolute inertness. Such supercritical agent would be perfect for cleaning very reactive surfaces. But it is too expensive for mass utilization. Thus there are several main criteria which limit the list of chemicals for SCF cleaning: safety, ecology of environment and economic propriety.

In the whole it is necessary to say that the greatest concern when using supercritical cleaning processes is the safety risk of high operating pressures. Equipment must be properly maintained to prevent over pressure or failure of high-pressure components. Although carbon dioxide is non-toxic and non-flammable, it can displace oxygen and cause asphyxiation if leakage occurs in closed, occupied spaces. A CO_2 monitor may be useful for closed areas, despite the fact that there are early warning symptoms, primarily difficulty in breathing (unlike nitrogen, which can quickly cause asphyxiation without warning). [9]

Based on listed properties of supercritical fluids it will be easier now to understand the poten-

tial regions of industry where it is possible to use SCF as cleaning reagent (by the example of CO_2 , the most widely used substance).

It was investigated that carbon dioxide, in its supercritical state, is compatible with virtually all metals; however, non-metallic components, such as plastics, gaskets, and o-rings must be checked for compatibility. In general, cross-linked polymers and high-density polyethylene are not affected by CO_2 supercritical cleaning. Cellulose acetate butyrate is one plastic that is not compatible with supercritical carbon dioxide. Other plastics that are susceptible to damage from supercritical cleaning are generally affected because the carbon dioxide solvates the plasticizers within the plastic and once removed, the absence of plasticizer tends to make the cleaned plastics more brittle. This is usually an undesirable result for plastic components. Compatibility should always be checked and tested, if necessary [9].

Furthermore polymers become swelled during the supercritical cleaning, because they absorb approximately 30% of it. For instance, rubber ring increases its thickness twice after swelling (fig. 5). There are empty spaces inside the bulk polymer material. On account of high diffusivity and low density of supercritical state of matter the holes might be filled up with SCF.

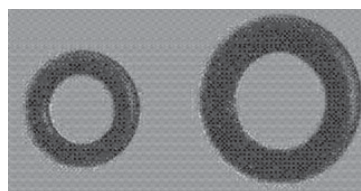


Fig. 5. Rubber ring before the SC cleaning (on the left) and after it (on the right) [8]

Another consequence of this fact is that such polymers finally could implode during the cleaning cycle under the extremely high pressures at which supercritical cleaning takes place. In that way it is virtually possible to use SCF cleaning for polymer materials but very carefully and deliberately.

The 21st century is the time of nanotechnology. The rapidly advanced industry became microelectronics during the last several decades. Miniaturization of the microelectronic equipment (dimensions fall far below 100 nm) makes people to modernize all processes including cleaning part. Extreme diminution of size does not allow using general methods (such as mechanical processing) for cleaning microspares of different electronic devices.

On the other hand the most articles [10] about microelectronic processes begin with the phrase such as: "it is necessary to abate chemical and water usage in main production processes and to avoid use of toxic materials".

There is no doubt that SC CO₂ reagent satisfies these requirements. The real benefits of SCF processing (with its low surface tension, high diffusivity, high solvent ability) become apparent. Traditional cleaning, resist processing and some depositions are conveniently carried out in solution. Therefore at length scales relevant to the smallest features, and especially for the introduction of next generation dielectric materials containing sub-5 nm pores, surface tension and transport become significant issues. In these respects, vacuum and vapor based processes offer significant advantages, but the benefits of solution based processing are lost [5].

In other words SC cleaning is a cleaning process that can penetrate small openings, different trenches and geometric defects of flat surface. It is especially useful for precision or intricate components such as gyroscopes, accelerometers, nuclear valve seals, laser optic components, special camera lenses, electromechanical assemblies, porous ceramics etc. The process works well removing liquid contaminants, including silicone, petroleum and dielectric oils, flux residues, lubricants, adhesive residues, fats and waxes, majority of organic substances with not very high molecular mass. However, it is not very effective on heavy soils, nor for removal of particles or salts, except in circumstances where it is used in conjunction with agitation or ultrasonic cleaning [9].

Fig. 6 shows the results of traditional solution cleaning as applied to micro features (for instance semiconductor silicon structures). A phenomenon related to the surface tension of rinse solution becomes an increasingly serious problem concerned with collapse (deformation or bending) of structures. CO₂ supercritical cleaning allows to 'dry' such materials from rinse liquid avoiding the presence of liquid/vapor interface [1].

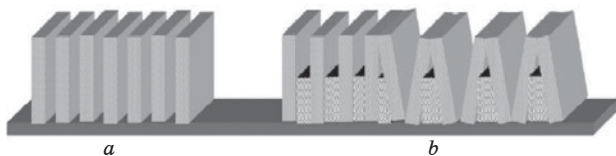


Fig. 6. a — desired free-standing features; b — collapse of features is caused by capillary forces and is a function of aspect ratio (height /width), spacing between features, and liquid surface tension [1]

Another good example of SC processing is described in [10]. The authors suggest using supercritical cleaning of rollers for printing and packaging industry. The main idea of the article is that printing processes use engraved rollers whose surface is formed by microscopic cells that carry inks. These cells are filled up with residual dry ink during the operations; this fact reduces the life period of such devices. Cells cleaning is very

complex, due to their microscopic dimensions. Due to supercritical fluid mixture characteristics as, near zero surface tension and high diffusivity, a fast and complete removal of the dried residue from the microscopic cells was obtained.

Before this moment it was discussed the use of pure supercritical fluids. However it is well known that cosolvents may be employed to remove organic particulates and other contaminants. Cosolvents selected for use in low 2 concentrations include choices or mixtures including propylene carbonate, DMSO, acetyl acetone, acetic acid, etc., possibly mixed with amines. Solvent – polymer and polymer – polymer interactions dictate solubility in the cleaning solution [14], though rules for solubility are not quantitatively defined and active research is required to determine an effective cosolvent solution [1].

In the [10] article it was decided to test the possibility of roller cleaning using supercritical mixtures of CO₂ plus *N*-methyl pyrrolidone (NMP) or ethyl acetate (EA). The presence of CO₂ produces solutions whose mixture critical point at 40 °C should be lower than 100 bar; thus allowing the supercritical processing at operative conditions that are technologically more favorable. The use of pure supercritical organics (which are perfect for removal of inks) is impossible of their high supercritical temperature and its closeness to the solvents ignition temperatures.

The obtained results of this research work are represented in fig. 7.

As it is shown in the fig. 7 the proposed cleaning process allows the fast and complete removal of the dried inks and adhesives residue from the microscopic cells of engraved rollers. The peculiarity of this supercritical mixture is that CO₂ was not used as the solvent, but to produce mixtures of the liquid solvents EA and NMP, characterized by a reduced critical temperature with respect to that of the pure solvents.

Despite the good results of supercritical surface cleaning which are obtained in different research groups, the technological application of this process hasn't been obtained. It directly connects with high-pressure operation, and, as a result, limited component size, due to equipment design pressure constraints. And it is understandable that to construct high-pressure chambers which would be able to stand pressures above 10MPa for industrial purposes is not a trivial problem. Even small supercritical equipment has to stand repeatable (cycle) high-pressure processes, the life period of such materials strongly depends on these experimental conditions. This directly connects with economical costs. For more information about costs it can be followed the website [9] where the approximate economical calculations (2004) for operating supercritical CO₂ process are presented.

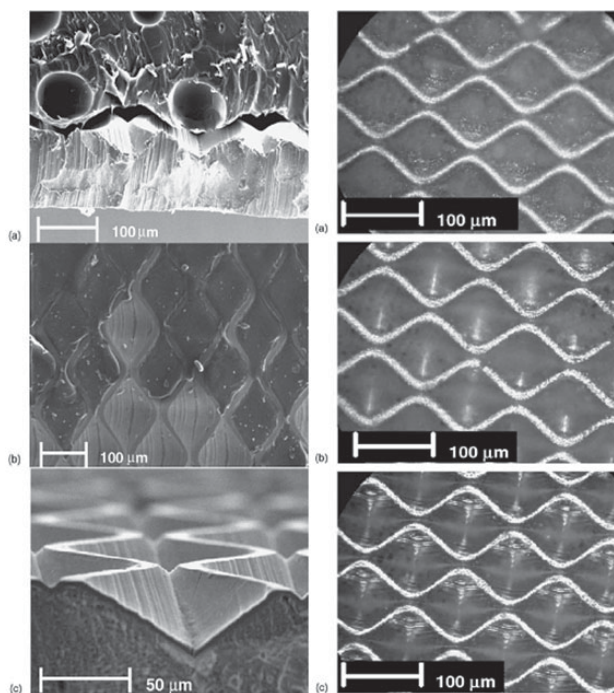


Fig. 7. on the left: SEM images of an engraved roll after cleaning at 150 bar 40 °C for 180 min using supercritical solution of NMP plus CO₂ formed by (a) 10% X_{NMP}, (b) 30% X_{NMP}, (c) 80% X_{NMP}. Operating at 0% X_{NMP} the adhesive was mainly foamed, at 30% X_{NMP} the adhesive was removed in some cells, at 80% X_{NMP} the adhesive was completely removed.

on the right: Optical microscope images of an engraved roll after cleaning at 150 bar 40 °C for 60 min using supercritical solution of NMP plus CO₂ formed by (a) 10% X_{NMP}, (b) 30% X_{NMP}, (c) 80% X_{NMP} [10]

And of course it is necessary to add just about human factor that also limits the implantation of supercritical cleaning process to the world market. It means that people quite often do not trust new innovations and do not believe in its effectiveness. People need time to understand all pluses and minuses. Take into account that the supercritical state of substance was discovered in 1980 this industry still has chance to be available to all.

Nowadays there are several companies and organizations which are trying to commercialize the supercritical cleaning process. There are some of them:

1) National Laboratories in Los Alamos. Los Alamos's SCORR cleaning system has shown the removal of hard-baked PMMA-based resist from metallized Si without causing etching, pitting or undercutting of thin metallization patterns, while regenerating CO and solvent in a closed loop).

2) Scientific Research Center of Ecological Resources "GORO" was founded in 1999 in Rostov-on-Don as a department of Concern "STEL-

LA". Nowadays the Center is a unique establishment in Russia and countries of CIS that practices using of supercritical fluids based technologies. Moreover, the equipment, that is used in manufacturing work is developed and constructed by the Center's executives on the basis of industrial enterprises of Russia. [11]

3) The technological transfer from laboratory to industry is promoted in the Community Initiative Programme — INTERREG III B with the network "Supercritical Fluids and Materials Network — SUPERMAT" in which research and innovation are fundamental prerequisites to combine economic growth and sustainable development. [12]


References

1. Weibel G. L., Ober C. K. An overview of supercritical CO₂ applications in microelectronics processing // *Microelectronic Engineering*, 2003 65. P. 145–152.
2. Besnard M., Tassaing T., Danten Y., Andanson J.-M., Soetens J.-C., Cansell F., Loppinet-Serani A., Reveron H., Aymonier C. Bringing together fundamental and applied science: the supercritical fluids route // *Journal of Molecular Liquids*. 2006. 125. P. 88–99.
3. Lemenovsky D. A., Bagratashvili V. N. Supercritical fluids. New chemical reactions and technologies // *Soros educational journal (in Russian)*, 1999. 10. P. 36–41.
4. Cansell F., Aymonier C., Loppinet-Serani A. Review on materials science and supercritical fluids // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2003. 7. P. 331–340.
5. O'Neil A., Watkins J. J. Green chemistry in the microelectronics industry // *Green Chemistry*. 2004. 6. P. 363–368.
6. Lide D. // *CRC Hand book of chemistry and physics*, 84th edition. 2003–2004. P. 6–49.
7. Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E. // *The properties of gases & liquids*, 4th edition. 1987. P. 668.
8. Levickii M. Supercritical fluids in chemistry // <http://www.krugosvet.ru/articles/113/1011348/1011348a1.htm> (in Russian).
9. Moses J. Supercritical fluid cleaning as a solvent alternative // http://p2library.nfesc.navy.mil/P2_Opportunity_Handbook/11_4.html.
10. Porta G. D., Volpe M. C., Reverchon E. Supercritical cleaning of rollers for printing and packaging industry // *J. of Supercritical Fluids*. 2006. 37. P. 409–416.
11. Website of the Scientific Research Center of Ecological Resources "GORO" http://extract.ru/index_eng.php4.
12. SUPERMAT, Fouassier O. <http://web.univ-pau.fr/supermat/index.htm>.





МИКРОТУРБОГЕНЕРАТОРЫ ПОВЫШЕННОЙ МОЩНОСТИ — ВОЗМОЖНОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ*

Я. Б. Данилевич , В. Н. Антипов, И. Ю. Кручинина, Ю. Ф. Хозиков

 Member of the International Editorial Board

Институт химии силикатов РАН
наб. Адм. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034
Тел.: 8(812)328-16-91; e-mail: jandan@isc.nw.ru



Данилевич Януш
Брониславович

Сведения об авторе: зав. лабораторией химической энергетики и экологии Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), руководитель направления энергетики и нетрадиционных источников энергии института, академик РАН.

Защитил кандидатскую диссертацию (1961 г.), докторскую диссертацию (1974 г.); звание профессора присвоено в 1976 г. В 1987 г. избран членом-корреспондентом АН СССР. Почетный доктор (Honoris Causa) Краковского политехнического института (2002 г.) и заслуженный профессор Харбинского политехнического института. Действительный член электротехнической академии РФ и муниципальной академии и академии энергетики. Член редколлегий «Электричество», «Энергетика» известия РАН, «Физика и химия стекла» РАН, журнала Польской академии наук «Archiwum elektrotechniki».

Образование: Санкт-Петербургский политехнический институт (1955 г., с отличием).

Область научных интересов: электротехника, электрофизика, децентрализованная энергетика, энергосбережение.

Публикации: более 450 научных трудов, включая 20 книг и 60 изобретений.



Антипов
Виктор Николаевич

Сведения об авторе: доктор техн. наук, вед. н. с. лаборатории химической энергетики и экологии Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН).

Образование: Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина, специальность «Электрические машины и аппараты» (1963 г., с отличием); аспирантура Института электромеханики АН (1966 г.).

Область научных интересов: исследования и разработка коллекторных, синхронных и вентильно-индукторных электрических машин.

Публикации: свыше 100 научных трудов, в том числе авторские свидетельства и монографии.



Кручинина
Ирина Юрьевна

Сведения об авторе: ученый секретарь Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН).

В 2006 г. защитила кандидатскую диссертацию по специальности 05.09.01 — Электромеханика и электрические аппараты.

Член Международного института инженеров по электромеханике и электронике (IEEE).

Образование: Санкт-Петербургский политехнический институт (1984 г., с отличием) по специальности «Электрические машины».

Область научных интересов: электромеханика, децентрализованная энергетика, энергосбережение, альтернативные источники энергии.

Публикации: 22 научных труда, 2 заявки на полезную модель.

* Приглашенный научный обзор.

Статья поступила в редакцию 24.01.2008 г. Ред. рег. № 245.

The article has entered in publishing office 24.01.2008. Ed. reg. No. 245.



Хозиков
 Ювеналий
 Федорович

Сведения об авторе: старший научный сотрудник лаборатории химической энергетики и экологии Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН).

Образование: физико-механический факультет Ленинградского политехнического Института им. М. И. Калинина, специальность «Динамика и прочность машин» (1967 г.).

Область научных интересов: электромагнитные параметры и механическое состояние узлов и деталей электромеханических преобразователей энергии.

Публикации: около 60 научных трудов, в том числе авторских свидетельств и монографии.

The best decision for designs of special drives in automatic control systems, orientation and prompting, ecological monitoring and other small-sized independent installations of low power (up to 100–200 Wt) are special ultra high-speed (500000 rev/min and above) turbogenerators with use of modern high-strength nanoceramic materials (for example, alumina-boria nitride ceramics with the raised content of silicon and a matrix based on titanium carbide), possessing by a complex required strength, thermal and electro physical properties.

According to our investigations all sources mentioned above can be used but because of the every energy sources peculiarity they must be considered jointly with DE systems organizing.

В связи с развитием децентрализованных источников энергии в разных странах, повысился интерес к созданию микротурбогенераторов различной мощности для использования в качестве электромашинных преобразователей энергии.

В настоящей работе к микротурбогенераторам отнесены турбогенераторы в диапазоне мощностей от сотен ватт до сотен киловатт при частотах вращения 15 000–150 000 об/мин и более. При таких параметрах турбогенераторы характеризуются малыми размерами и массой, одновременно при их создании возникают проблемы обеспечения прочности ротора, для решения которых обычно требуется применение новых материалов.

При выборе основных размеров генераторов следует учитывать ограничения, обусловленные повышенной частотой вращения ротора. Из-за высокой частоты перемагничивания уровни индукции в воздушном зазоре приходится принимать на уровне 0,5 Тл, а уровень линейной нагрузки статора из-за возможного уровня нагрева порядка ~500 А/см. Для доступных в настоящее время материалов ротора допустимая окружная скорость на поверхности ротора лежит в пределах 250–300 м/с. В этом случае ограничения на величину допустимого диаметра ротора в зависимости от частоты вращения показаны на рис. 1, из которого следует, что при частотах вращения свыше 50 000 об./мин. могут быть проблемы, связанные с механической прочностью.

Основные параметры микротурбогенераторов, которые могут быть выполнены в пределах 100–200 кВт при частотах вращения 30000–100000 об./мин., приведены в табл. 1. Расчетом определены диаметр ротора, величина воздушного зазора δ , необходимые для реализации мощности высота магнита H и толщина бандажного кольца h .

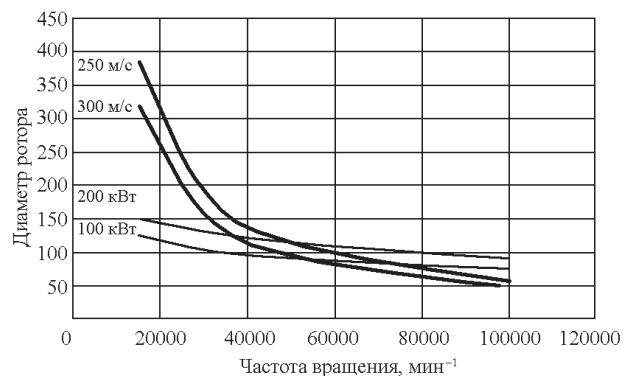


Рис. 1. Ограничения диаметра ротора по механической прочности

Fig. 1. Mechanical strength limitations posed by rotor diameter

Данные табл. 1 получены для микротурбогенераторов (рис. 1) с конструкцией ротора, изображенной на рис. 2: радиально расположенные постоянные магниты Nd Fe В при радиальном расположении магнитов, закрепленных с помощью бандажного цилиндра.

Магнитная система ротора турбогенератора состоит из набора элементарных постоянных магнитов, радиальная высота которых определяется требуемым уровнем электромагнитных параметров, а осевые и тангенциальные размеры — технологическими возможностями сборки. Наборы элементарных магнитов в окружном направлении разделены немагнитными вставками, позволяющим обеспечить необходимое число пар полюсов. Магниты и вставки крепятся на подложке посредством бандажного цилиндра, при этом магниты и немагнитные вставки должны иметь одинаковую плотность и размеры.

Таблица 1

Основные параметры микротурбогенераторов

P , кВт	n , об./мин	D_2 , мм	δ , мм	h , мм	H , мм	$\delta_{\text{бандаж}}$, МПа	$\delta_{\text{подл.}}$, МПа
100	30000	98	6,0	5,0	10,0	420	710
100	50000	83	6,0	5,0	8,0	630	1060
100	100000	62	6,0	5,0	8,5	1300	1600
200	30000	139	8,0	7,0	9,5	680	1100
200	50000	98	8,0	7,0	8,0	800	1150
200	100000	83	8,0	7,0	6,5	1800	2000

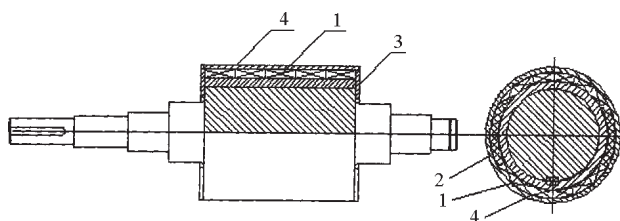


Рис. 2. Конструкция ротора синхронного генератора с постоянными магнитами: 1 — магниты; 2 — немагнитные вставки; 3 — торцевые фланцы; 4 — бандажный цилиндр

Fig. 2. Design of synchronous generator rotor with the constant magnets: 1 — magnets; 2 — non-magnetic inserts; 3 — edge-portion flanges; 4 — strip cylinder

При работе магниты и вставки нагружают бандаж центробежными силами. При этом здесь возможно отсоединение системы элементов от подложки, если величины натягов недостаточны.

Подробный анализ механического состояния магнитной системы роторов рассматриваемых вариантов выполнен на основе результатов моделирования методом конечных элементов как напряженно-деформированного состояния, так и распределения контактного давления на поверхностях сопряжения элементов ротора.

В результате исследований установлено, что для генераторов мощностью 100–200 кВт и с частотой вращения 30000 и 50000 об./мин. бандаж может быть выполнен на основе стального сплава (в настоящее время существуют немагнитные стальные сплавы с пределом текучести 1200 МПа и магнитные стали с пределом текучести до 1800 МПа для подложки магнитной системы).

Для частоты вращения 100000 об./мин., мощностью 100 кВт требуется применить композит на основе синтетических материалов, например, выполнять бандажный цилиндр из композитных материалов с допустимой величиной тангенциальных напряжений 1500 МПа, из органоэластики марки ОПЖА/ЭДТ-Н с органоэпгумом Армос 600-А-НК, имеющего прочность при растяжении 2500 МПа. Для мощности 200 кВт и частоты вращения 100000 мин⁻¹ требуется разработка нового, более прочного материала.

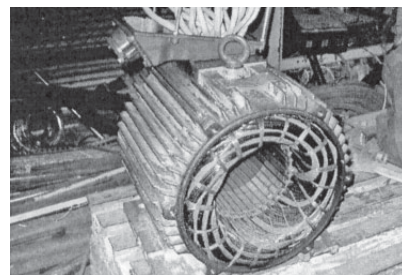


Рис. 3. Статор SGPM-типа 50 кВт, 15000 об./мин., высокоскоростного 9-фазного турбогенератора

Fig. 3. SGPM-type stator of high-speed 9-phase turbo-generator: 50 kW, 15000 r/min

Принципиальное решение проблем материалов магнитопровода связано с возможностями использования нанотехнологий и создания на их основе новых композитных материалов с заданными свойствами.

Установлено, что материал подложки ротора должен иметь допускаемое напряжение растяжения $\delta_{\text{подл.}}$ более 1800 МПа, материал бандажного цилиндра должен иметь допускаемое напряжение растяжения $\delta_{\text{банд.}}$ выше 1200 МПа.

Помимо повышения прочностных характеристик при разработке новых материалов следует иметь в виду, что увеличение такого параметра, как модуль упругости позволит существенно поднять частоту вращения, а, следовательно, и выходную мощность микротурбогенератора при рассматриваемых габаритах.

Желательно также обеспечить и высокие значения коэффициента линейного расширения и большую теплоемкость материала для упрощения технологических операций по сборке магнитной системы и вала ротора.

На рис. 3 показан микротурбогенератор 50 кВт, 15000 об./мин., созданный ИХС РАН для газовой промышленности на основе выполненных исследований. Масса генератора составила 230 кг, габариты: длина 640 мм, высота 200 мм. Генератор был успешно испытан и готов для отправки заказчику — Газпрому.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ 07-08-345-а).

Список литературы

1. Twidell W. Weir. Renewable energy resources. London: E. & F. N. Spon. 1986.
2. Tribus M. Thermostatics and Thermodynamics. New Jersey. D. Van Nostrand Company, Princeton.
3. Данилевич Я. Б., Коваленко А. Н. Энергетика и ее место в современном мире // Известия РАН, Энергетика. 2004. № 6, С. 20–28.
4. Данилевич Я. Б., Коваленко А. Н., Шилин В. Л. Автономные системы электро- и теплоснабжения с буферным накоплением энергии // Известия РАН, Энергетика. 2002. № 1, С. 69–78.



ЮВЕНИЛЬНЫЙ ВОДОРОД В ПРОЦЕССАХ
ГЕОТЕКТОНИКИ И ГЕОХИМИИ
JUVENILE HYDROGEN IN GEOTECTONICS
AND GEOCHEMISTRY

УДК 52.524.ББК 22.654. М 25

ВОДОРОДНОЕ ДЫХАНИЕ ЗЕМЛИ — ЕГО ПРОИСХОЖДЕНИЕ,
ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ*

*Маракушев А. А., Маракушев С. А.**

Институт Экспериментальной Минералогии РАН
Институтский пр., 4, г. Черноголовка, Московская область, 142432
E-mail: belova@iem.ac.ru

* Институт проблем химической физики РАН
пр-т. Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, Московская область, 142432
E-mail: marak@cat.icp.ac.ru



Маракушев Алексей
Александрович

Сведения об авторе: академик РАН, доктор геолого-минералогических наук, зав. лаборатории Термодинамики минералов Института экспериментальной минералогии (ИЭМ) РАН, профессор МГУ.

Лауреат Государственной Премии СССР, Лауреат Премии ак. Д. С. Коржинского, награжден Орденом Дружбы.

Область научных интересов: связь магматизма и рудообразования, происхождение Земли и Солнечной системы.

Публикации: более 500 научных трудов, в том числе 25 монографий и 10 учебников.

Сведения об авторе: доктор биологических наук, с. н. с. Института проблем химической физики РАН.

Образование: Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, специальность — биохимия (1975 г.).

Публикации: около 100 научных трудов, в том числе 1 монография.



Маракушев Сергей
Алексеевич

The article represents the scientific review of the publications covering models of the Earth geogenesis, providing enormous concentration of hydrogen in its liquid nickel-iron core, and the consequences of impulsive decontamination of the core, generating glacial ages and biotic crises on the surface of the Earth and formation of oil and gas deposits in its subsurface. Some attention is given to hypotheses of hydrogen-hydrocarbon-organic evolution of the Earth fluid mode, tackling the origin of biosphere.

Введение

Водородным дыханием Земли было названо украинским академиком Н. П. Семененко [31] грандиозное поступление водорода на ее поверхность вдоль структур глубинного заложения в океанах и на континентах. Ритмичность этого поступления и разнообразные его следствия прослежены в многочисленных работах В. Л. Сы-

вороткина, подчеркнувшего наличие у Земли в космосе водородного шлейфа, который создают флюидные потоки, поступающие из ее недр и определяющие тектоно-магматическую эндогенную активность Земли и геохимические процессы в ее оболочках, достигающие озоносферы, которая подвергается разрушениям под воздействием водорода [32, 33, 34]. С водородной де-

* Приглашенный научный обзор.

Статья поступила в редакцию 24.01.2008 г. Ред. рег. № 244.

The article has entered in publishing office 24.01.2008. Ed. reg. No. 244.



газацией Земли связаны проявления ее эндогенной активности, которые развиваются на протяжении уже 4,6 млрд. лет [16]. Это свидетельствует о колоссальных запасах водорода в ее недрах, проблема происхождения которых является центральной в науках о Земле. Решение этой проблемы невозможно на основе широко распространенных гипотез образования Земли и планет «из холодного космического материала», обзор которых приводится в монографии [39, С. 552]. Для ее решения требуется понимание сложных генетических взаимоотношений в Солнечной системе между планетами-гигантами, их спутниками и планетами земной группы.

Происхождение водородного никель-железного земного ядра

Высокая концентрация водорода в жидком никель-железном земном ядре является прямым свидетельством расслоения Земли на никель-железное ядро и силикатные оболочки в условиях огромного флюидного (в основном, водородного) давления. В Солнечной системе такие условия достигаются только в недрах гигантских планет (Сатурна, Юпитера), в которых в настоящее время формируются железо-силикатные массы, распадающиеся на силикатные оболочки и никель-железные ядра под огромным давлением их водородных оболочек. Свидетельством такого расслоения служат собственные магнитные поля этих планет-гигантов, сходных с магнитным полем Земли, генерируемым его жидким железным ядром. Согласно модели [15, 16, 53], аналогичные Юпитеру планеты-гиганты были материнскими для Земли, железо-каменных планет ее группы (Меркурия, Венеры, Марса) и хондритовых планет, подвергшихся взрывному распаду в поясе астероидов (на переходе от планет земной группы к планетам группы Юпитера). Все они зародились в виде расплавленных железо-силикатных ядер околосолнечных планет-гигантов. Планеты-гиганты формировались совместно с солнечной массой из ледяных планетезималей, образовавшихся в результате прямой конденсации и затвердевания субстрата газового облака, возникшего в результате взрыва гигантской звезды — предшественницы Солнечной системы. От нее Солнечная система унаследовала наблюдаемые химические элементы вплоть до самых тяжелых (U, Th и др.), образующихся в результате финальных взрывов гигантских звезд [35]. В самом же Солнце (желтом карлике) синтезируются относительно легкие элементы, недоступные для наблюдения. Околосолнечные планеты-гиганты до Сатурна включительно формировались из водородных планетезималей, а более удаленные от Солнца (Уран, Нептун) — из водного ледяного вещества.

В настоящее время ледяное вещество сохранилось только в обрамлении Солнечной системы, где оно образует самое удаленное облако Оорта, пояса Хиллса и Койпера, порождающие кометы. Кометы состоят в основном из водного льда с вмороженной в него железо-силикатной пылью и содержат множество углеродных соединений.

Околосолнечные планеты-гиганты (материнские для Земли и планет ее группы, Юпитер и Сатурн) аналогичны Солнцу по их водородному составу, а самые внешние (Уран и Нептун) сходны по их водному составу с кометами в окружении Солнечной системы. Ледяное состояние существенно водородных планетезималей, формировавшихся как Солнечную массу, так и околосолнечные планеты-гиганты, характеризуется диаграммой состояния водорода (рис. 1) в сопоставлении с состоянием водородной оболочки Юпитера, которая благодаря гравитационному сжатию приобрела громадную температуру, хотя и недостаточную для развития термоядерных реакций. В Юпитере и околосолнечных материнских планетах-гигантах (материнских для планет земной группы) развивалась жидкостная несмешимость, ведущая к разделению вещества планет на железо-силикатные (хондритовые) ядра и гигантские флюидные оболочки. Благодаря быстрому вращению от планет-гигантов отделялись расплавленные массы спутников и сосредотачивались в их экваториальных плоскостях. Соотношением гравитационных и центробежных сил определялось распределение компонентов между хондритовыми ядрами и ахондритовыми спутниками. Железо концентрировалось больше в хондритовых ядрах, в которых на следующей ступени эволюции планет-гигантов выделялись флюидные жидкие железные субъядра, генерировавшие сильные магнитные поля планет-гигантов. В спутники же отходило значительно меньше железа, которое тем не менее формировало в массивных спутниках небольшие жидкие ядра, генерировавшие их собственные магнитные поля, сохранявшиеся до их полной консолидации. Поэтому наличие магнитных полей у спутников свидетельствует о флюидном (водородом) составе их жидких ядер и коррелирует с их эндогенной активностью. Это прослеживается у спутников Юпитера — Ио, Европы, Ганимеда, тогда как более удаленный его спутник Каллисто утратил эндогенную активность и магнитное поле вследствие полной консолидации. Луна (древнейший аналог Ио) утратила вулканическую активность около 3,2 млрд. лет назад вместе с потерей магнитного поля, быстрое наличие которого устанавливается по остаточной намагниченности лунных пород. Спутники несопоставимо малы по сравнению с их материнскими планетами, и при-

обрести стремительное орбитальное движение они могли исключительно благодаря быстрому вращению гигантских планет, от которых они отделялись.

С переходом от периферийных планет (Нептуна, Урана), сходных по составу с кометным окружением Солнечной системы, к планетам ее внутренней области происходило увеличение размеров планет, а состав их сближался с составом Солнца в результате приобретения ледяными планетезималиями преимущественно водородного состава (рис. 1) вследствие падения температуры к центру протосолнечного диска. На примере Юпитера на диаграмме наглядно показано громадное увеличение температуры в результате гравитационного сжатия при образовании планет-гигантов, что создавало их тепловое излучение и придавало им внешнее сходство со звездами («блуждающие звезды»). Аналогичным образом из ледяного водородного вещества формировалось и Солнце, которое в отличие от планет-гигантов благодаря огромной массе достигло звездного состояния и активно воздействовало на свое окружение, вызывая прежде всего миграцию в космическое пространство плотного вещества протосолнечного диска, определившего быстрое взаимосогласованное движение гигантских планет, несопостави-

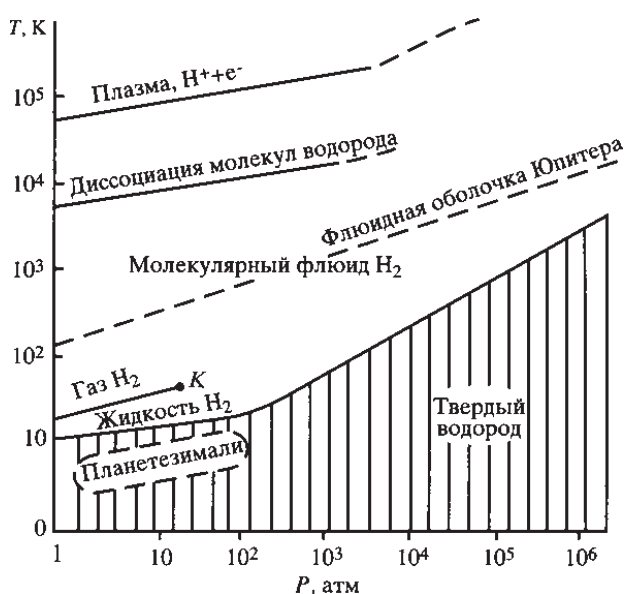


Рис. 1. Диаграмма P–T состояния водорода (K — критическая точка). Оконтурирована область формирования ледяных водородных планетезималий, в результате аккреции которых аккумулировались массы Солнца и околосолнечных планет (Сатурн, Юпитер, протопланеты Земной группы), и показано современное состояние гигантской флюидной оболочки Юпитера

Fig. 1. The diagram of P–T hydrogen state (K — critical point). Delineated is the area of ice hydrogen planetesimal formation, as a result of accretion of which solar mass was accumulated alongside with another circumsolar planets, as Saturn, Jupiter, protoplanets of Terrestrial group. Also shown is the current state of the giant fluid shell of Jupiter

мое с медленным вращением самого Солнца. С диссипацией диска под воздействием солнечного ветра как само Солнце, так и окружающие его планеты-гиганты и кометное окружение оказались в вакууме космического пространства.

Аналогия строения Солнечной системы на этой стадии развития усматривается в современном строении множества обнаруженных астрономами [44, 55, 63] звездно-планетных систем, аналогичных Солнечной, звезды которых непосредственно окружены околосолнечными планетами-гигантами и коричневыми карликами (рис. 2). В настоящее время они находятся в вакууме космического пространства, но само окружение звезд динамичными планетными системами является свидетельством огромных плотных небулярных дисков, окружавших звезды в прошлом. С приближением к звездам в них прослеживается указанное стрелкой на рис. 2 первичное увеличение массивности планет-гигантов, сменяющихся около звезд коричневыми карликами, так и отображенное коннодами уменьшение массивности гигантских планет, происходящее в результате их поверхностной дегазации под влиянием звездного ветра. Этим отображается прогрессивное (в ходе формирования) и регрессивное развитие планетных систем. Прогрессивное развитие планетных систем завершается образованием центральных звезд (Солнца), после чего начинается противоположное регрессивное разрушение планет-гигантов (поверхностная дегазация) при воздействии на них звездного (солнечного) ветра.

Расчетная продолжительность жизни Солнца близка к 10 млрд. лет, причем половину этого срока Солнце активно воздействовало на его стремительное окружение, вызвав не только диссипацию небулярной матрицы кометных и планетных тел, но и поверхностную дегазацию околосолнечных планет-гигантов. В настоящее время во внутренней зоне первозданное состояние сохранил только Сатурн — самая легкая планета Солнечной системы, тогда как планеты-гиганты, расположенные ближе к Солнцу, претерпели регрессивные изменения. В звездных аналогах Солнечной системы астрономическими наблюдениями [45, 63] непосредственно прослеживается дегазация планет-гигантов, сопровождающаяся потерей ими массы в результате поверхностной миграции водорода, как показано на примере околосолнечной планеты HD209458b на рис. 3 и 4. По соотношениям, представленным на этих рисунках, можно полагать, что при полной потере гигантской флюидной оболочки плотное ядро этой планеты-гиганта превратится в самостоятельную железо-каменную планету, находящуюся относительно своей материнской звезды (HD 209458) в позиции, сходной с позицией Меркурия относительно Солнца в Солнечной системе. Околосолнечные планеты-гиган-

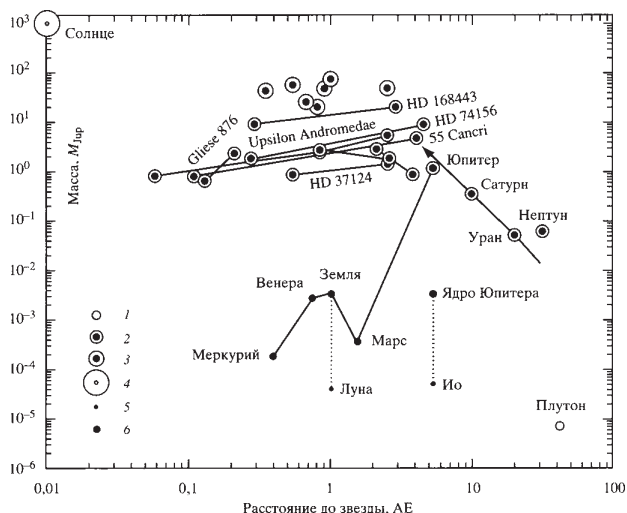


Рис. 2. Солнечная и аналогичные звездно-планетные системы: 1 — ледяные планетезимали, 2 — планеты-гиганты, 3 — коричневые карлики, 4 — звезды, увеличение массивности планет-гигантов обозначено стрелкой, 5 — спутники, 6 — планеты Земной группы, сопоставимые с железо-силикатным ядром Юпитера

Fig. 2. Solar and analogous star-planetary systems: 1 — ice planetesimals, 2 — giant planets, 3 — brown dwarfs, 4 — stars (mass increase of the giant planets is shown with an arrow); 5 — satellites, 6 — planets of Terrestrial group, comparable with the iron-silicate core of Jupiter

ты в ней в их регрессивном развитии полностью потеряли флюидные оболочки, а их плотные ядра превратились в самостоятельные железо-каменные планеты земной группы.

Их аналоги в последние годы стали также выявляться в окружениях небольших звезд [48]. На основе этих открытий возникает надежда на нахождение среди них аналогов Земли, причем не только по размеру, но и по орбитальной позиции относительно звезды, обеспечивающей наличие у нее гидросферы, необходимой для зарождения и развития жизни.

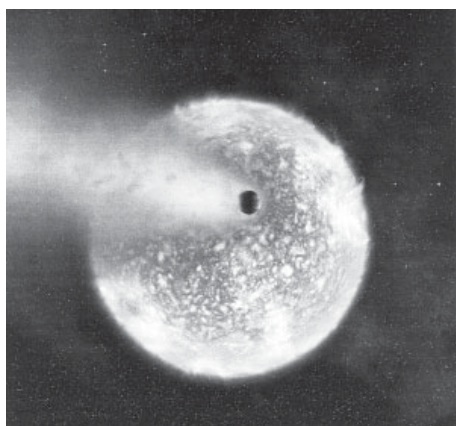


Рис. 4. Гигантская флюидная планета HD 209458b на фоне звезды HD 209458, двигаясь по орбите, оставляет за собой водородный хвост

Fig. 4. The giant fluid planet HD 209458b at the background of star HD 209458. As it moves, it leaves the hydrogen tail after itself

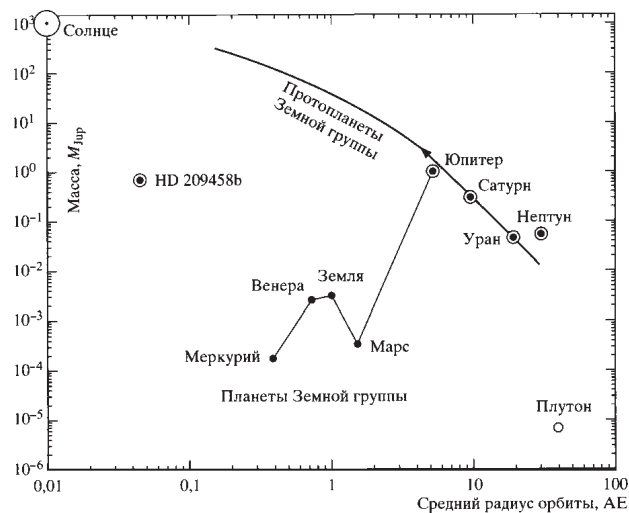


Рис. 3. Модель образования планет Земной группы в результате потери гелий-водородных оболочек их материнскими гигантскими протопланетами под влиянием Солнца. Для сравнения показано положение планеты-гиганта HD 209458b, в настоящее время теряющей водородную оболочку под воздействием звезды HD 209458

Fig. 3. The model of formation of the planets of Terrestrial group, as a result of loss of helium-hydrogen shells by their parent giant protoplanets under the influence of the Sun. For the purposes of comparison the position of the giant planet HD 209458b is shown, which has been noticed to be losing its hydrogen envelope under the influence of star HD 209458

Важнейшей характеристикой планет земной группы является продолжительность их эндогенной активности, которая определяется историей их протопланетного развития в недрах материнских планет-гигантов. Земля в этом отношении — уникальная планета, полностью расслоившаяся под огромным давлением флюидной оболочки ее материнской планеты-гиганта (Протоземли), в результате чего в ее расплавленном никель-железном ядре сосредоточился огромный запас водорода и других флюидных компонентов, определяющий ее эндогенное развитие на протяжении уже 4,6 млрд. лет [17, 53]. В отличие от нее все другие планеты земной группы расслаивались на переходе от протопланетной к планетной стадии развития, что определило более ограниченный запас флюидных компонентов в их ядрах и, соответственно, более короткую эндогенную активность (около 2–3 млрд. лет). Последняя утрачивалась при консолидации планет, сопровождавшейся потерей ими собственных магнитных полей.

Еще короче было активное развитие массивных спутниковых планет, которые отделились от их материнских планет-гигантов в виде флюидно-силикатных (ахондритовых) масс, расслаивались и консолидировались уже в вакууме космического пространства. Соответственно, в их небольших жидких никель-железных ядрах сосредоточивался более ограниченный флюидный запас, определявший короткий период их вулканической активности, не превышавший 1,4 млрд. лет (интервал 4,6–3,2 млрд. лет на Луне).

Указанный механизм отделения спутников от гигантских оболочек быстро вращающихся планет-гигантов доказывается астрономическими наблюдениями. Ближайший к Юпитеру вулканически активный спутник Ио обращается вокруг него на расстоянии 422 км совместно с огромным вытянутым облаком водорода и горячей плазмы [11]. Они сопровождали выброс этой спутниковой планеты из раскаленной оболочки Юпитера и еще не успели рассеяться.

Активное воздействие Солнца на окружающие его гигантские планеты проявляется в ускорении их вращения и связанной с ним эволюции, что наглядно проявляется снижением по мере удаления от него возраста спутниковых систем. Самым же грандиозным результатом этого воздействия была полная потеря около-солнечными планетами-гигантами флюидных оболочек, обусловившая появление на свет планет земной группы и хондритовых планет, подвергавшихся затем взрывному распаду с образованием пояса астероидов. Это служит прямым свидетельством несравнимо более высокого энергетического уровня молодого Солнца по сравнению с его современным состоянием.

Таким образом, первичное расслоение Земли, создавшее огромный запас водорода в ее жидком никель-железном ядре, обусловлен ее происхождением и ранним развитием в недрах материнской планеты-гиганта (Протоземли), сходной с Юпитером, под громадным давлением ее водородной оболочки. С ее потерей под воздействием молодого Солнца Земля, как и другие расслоившиеся планеты ее группы (Меркурий, Венера, Марс), приобрела напряженное (активное) состояние и стала развиваться под воздействием водородных струй, исходящих из ее ядра. Планеты же, не успевшие расслоиться (на орбитах между Марсом и Юпитером), с потерей их гигантских водородных оболочек подверглись взрывному распаду, и их обломки образовали пояс астероидов — источник гелиоцентрических метеоритов (в основном, хондритов). Они характеризуют вещество железо-каменных планет до их расслоения на железное ядро и силикатные оболочки, определяя так называемую хондритовую модель происхождения Земли и планет ее группы. В хондритах только намечилось железо-силикатное расщепление разделением их вещества на силикатные капельки (хондры) и богатую железом матрицу, в которой содержатся мельчайшие зародыши алмаза. В работе [54] они рассмотрены в общей системе образования минералов высокого давления в метеоритах.

Алмазные зерна в хондритах переполнены включениями водорода настолько, что его объемная плотность снижается до $2,2 \text{ г/см}^3$ (при плотности самого алмаза до $3,5 \text{ г/см}^3$). Это являет-

ся надежным подтверждением зарождения первичных (хондритовых) железо-каменных планет в недрах их материнских планет-гигантов, сходных с Юпитером. В 1996 г. американский космический аппарат Galileo space probe проник в водородную оболочку Юпитера, в результате чего было установлено ксеноновое отношение в ней ($^{136}\text{Xe}/^{134}\text{Xe}$), равное 1,04, равное атому отношения в алмазе углистых хондритов, что находится в контрасте с более низким ксеноновым отношением в солнечном ветре (0,80). Это служит еще одним подтверждением происхождения первично хондритовых планет земной группы в недрах их, сходных с Юпитером, материнских планет-гигантов, под огромным давлением водородных оболочек которых происходило и их железо-силикатное расслоение, сопровождаемое высокой концентрацией водорода в их жидких никель-железных ядрах. В Земле эта концентрация была значительно более высокой, чем в планетах ее группы. В ряду этих планет Земля отличается особой продолжительностью эндогенной активности, которую другие планеты ее группы давно утратили вследствие их полной консолидации одновременно с потерей магнитных полей, порождаемых расплавленными ядрами планет. Магнитное поле Земли отражает ее эндогенную активность. Эндогенная активность проявляется импульсивно с характерной геодинамической последовательностью развития каждого импульса, который начинается с режима растяжения земной коры и мантии и заканчивается режимом их сжатия. Е. Е. Милановским была прослежена связь этой последовательности с соответствующим замедлением и ускорением учащением инверсии магнитного поля Земли, генерируемого ее расплавленным ядром. В фазы замедления инверсии «происходил рост мантийных плюмажей, служивших главными каналами подъема глубинного тепла» [25].

Понимание вовлеченности ядра в процессы, происходящие в земной коре, изменяют представления о тектоносфере: «тектоносферой следует считать всю область Земли от коры до ядра, находящегося на глубине 2900 км» [29].

Импульсивная дегазация земного ядра определяет тектоническое и магматическое развитие земной коры и мантии и существенно влияет на осадочный процесс в аспекте его геохимической и металлогенической специализации. На протяжении всей истории развития концентрация водорода в жидком земном ядре неуклонно возрастала вследствие кристаллизации в нем центрального никель-железного твердого субъядра, в состав которого свободный водород практически не входит, как и в консолидированные силикатные оболочки Земли. Такая кристаллизационная дифференциация ядра, сопровождавшаяся накоплением водорода в жидком



земном ядре, усиливала его воздействие на консолидированную мантию, которое прерывалось импульсами дегазации ядра. Эта последовательность ритмично повторялась на протяжении геологической истории, создавая чередование режимов растяжения и сжатия земной коры и мантии. Растяжение соответствует импульсам усиления дегазации ядра, способствуя в то же время селективной миграции водорода из восходящих флюидных потоков и образованию кислотных флюидов, создающих депрессии земной коры путем ее выщелачивания. Режим сжатия, наоборот, затрудняет селективную миграцию водорода из флюидов, повышает флюидное давление и ведет к развитию в коровых депрессиях всевозможных дислокаций, в том числе взрывного характера. Соответственно, ритмика тектоно-магматической активности Земли создается потоками водородных флюидов, периодически исходящих из ее жидкого (расплавного) ядра (Маракушев, 1988 г.) на всем протяжении геологической истории. Особый аспект активности Земли обусловлен поступлением водорода на поверхность и в стратосферу.

Катастрофические следствия поступления эндогенного водорода на поверхность Земли и в ее стратосферу

К числу важных особенностей водородной дегазации относится ее направленность на южное полушарие Земли в большей мере, чем на северное. Это было наглядно показано В. Л. Сывороткиным, составившим схему интенсивности водородной дегазации Земли (рис. 5). По этой схеме глобальная система срединно-океанических хребтов рифтогенной природы служит главным направлением водородной дегазации земли, существенно усиливающейся в южном направлении. В окружении Антарктиды сформировались рифтовые структуры максимального проявления дегазации земли, создающие громадные поступления в стратосферу водорода, разрушающего озоновый слой (с образованием так называемой озоновой дыры) [32, 34]. Вместо него возникают стратосферные облака, состоящие из кристалликов водяного льда ($3\text{H}_2 + \text{O}_3 = 3\text{H}_2\text{O}$) с замороженными в них азотными ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и хлорными (ClO) соединениями. Доказательством участия хлора служит установление в антарктической озоновой дыре высокого содержания

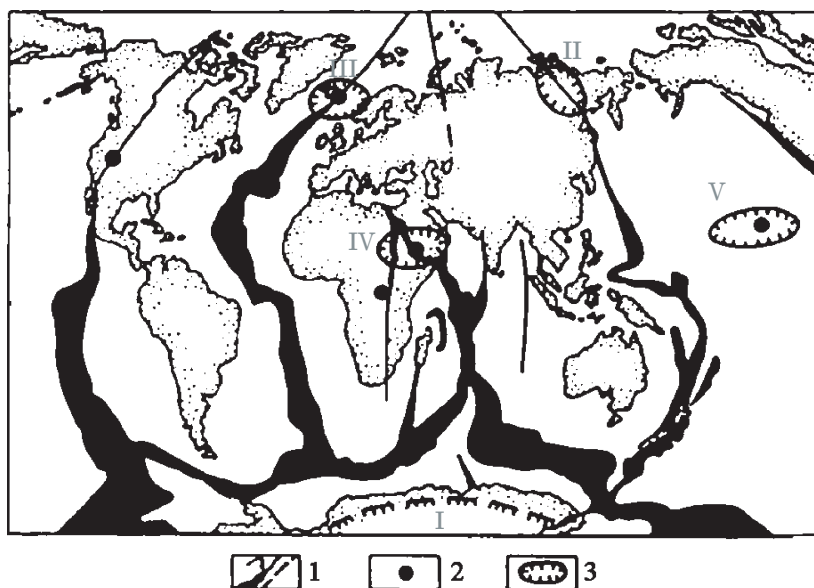


Рис. 5. Структуры интенсивной дегазации Земли в сопоставлении с областями стабильного разрушения ее озонового слоя [32]: 1 — мировая система рифтовых структур, интенсивность дегазации вдоль которых отражена толщиной линий; 2 — центры дегазации Земли с соотношением содержаний изотопов гелия $^3\text{He}/^4\text{He}$ выше 10^{-5} ; 3 — области разрушения озонового слоя Земли (озоновые дыры): I — Антарктическая, II — Индигиркская, III — Исландская, IV — Красноморская, V — Гавайская

Fig. 5. The structures of the intensive Earth degassing as compared with the regions of stable ozone layer damage [32]: 1 — global system of rift structures, the degassing intensity along which is indicated by alternating thickness lines, 2 — centers of the Earth degassing with relation to the contents of helium isotopes $^3\text{He}/^4$ over 10^{-5} , 3 — regions of the Earth ozone layer damage (ozone holes): I — Antarctic, II — Indigirka, III — Icelandic, IV — Red-sea; V — Hawaiian

оксида хлора, в сотни раз превышающего норму [37]. Облака, изученные на Южном и Северном полюсах, получили название полярных стратосферных облаков, они обладают высокой отражательной способностью, благодаря которой светятся, переливаясь, как морские раковины, поэтому их называют еще перламутровыми. «Стратосферные облака отвечают за истощение озона в арктической стратосфере, в антарктической же стратосфере они прямо способствуют созданию озоновой дыры» [37, С. 34].

Благодаря высокой отражательной способности перламутровые облака эффективно изолируют Землю от Солнца, и как было показано в работе [16], в импульсы интенсивной водородной дегазации Земли они получали глобальное распространение и служили причиной распространения на ней ледниковых периодов. Ледниковые периоды сопровождали эволюцию Земли с древнейших времен, нередко охватывая оба полушария Земли. Они фиксируются по тиллитам, вариациям изотопного состава элементов осадочных пород, распространению фауны и флоры, фиксирующему биотические катастрофы, неизменно следующие за каждым ледниковым периодом. Эта последовательность объясняется тем, что каждый импульс водородной дегаза-

ции Земли, порождавший глобальное распространение перламутровых облаков и связанное с этим похолодание, сопровождался разрушением озонового слоя, защищавшего все живое на Земле от губительного излучения Солнца. После рассеяния перламутровых облаков (глобальных или региональных) и восстановления нормальной климатической обстановки оставалась разрушенность озонового слоя, как бы «в наследство» от ледникового периода. Требовалось определенное время для его восстановления, на протяжении которого на Земле гибло все живое под воздействием коротковолнового солнечного излучения. Этим и объясняется закономерность развития на Земле биотических катастроф, неизменно следующих за ледниковыми периодами.

Из числа катастроф близкого нам времени отметим начало голоцена, около 10 тыс. лет назад, когда завершилось вюрмское оледенение. С этим периодом связано вымирание на Земле мамонтов. Для объяснения их вымирания высказывались невероятные предположения, например, «снижение экстремальности климата, его потепление, обрекло мамонтов на исчезновение с лица Земли» [41, С. 77]. По нашему мнению, улучшение климата не могло служить причиной вымирания этих животных. Они погибли под губительными лучами Солнца вследствие разрушенности озоновой защиты Земли, не успевшей восстановиться после вюрмского оледенения.

Внезапные вымирания одних животных и растений, уступающих место большому разнообразию других, стали вывлекаться в геологической истории с верхнего протерозоя, в осадочных породах которого появилось достаточное для обобщений количество ископаемой фауны и флоры. Протерозойская эпоха завершалась катастрофическими оледенениями, которых в интервале 850–600 млн. лет было по крайней мере четыре. Варангерская ледниковая эпоха (600 млн. лет назад) была одной из наиболее суровых в истории Земли. Ее окончание устанавливается на основе изучения эдиакарской фауны, найденной в Эдиакаре на юге Австралии, а затем и во многих других местах. Эти первые мягкотелые животные исчезли на границе протерозоя и палеозоя около 570 млн. лет назад так же внезапно, как и появились, уступив место великому разнообразию животных (ракушек, археоциат, трилобитов и др.), свойственных кембрию (500–570 млн. лет).

Законы эволюции животного мира были открыты Ч. Дарвином (1859 г.), проследившим в нем таксономическую иерархию, согласно которой типы животных представляют собой таксоны (подразделения), определяемые особыми планами строения своих предшественников. Катастрофические периоды характеризуются нарушением эволюционной последовательности. С этой точки зрения на протерозойско-палеозой-

ской границе четко устанавливается биотическая катастрофа, определяемая несоответствием иерархических систем животного мира. Эдиакарская фауна представляет собой эволюционный тупик: ее трудно связать с кембрийскими ископаемыми [12]. За внезапной гибелью эдиакарской фауны последовало появление множества различных животных, определившее уникальность кембрийского периода по масштабам и разнообразию эволюционной биологической продуктивности. Биотическая катастрофа на границе протерозоя и палеозоя синхронизируется с описанными в Китае глинистыми отложениями, богатыми иридием (до 2,6 мг/г), медью и халькофильными металлами.

Трансформация животного мира на границе протерозоя и палеозоя относится к наиболее крупным биотическим катастрофам Земли, свойственным также границам палеозоя и мезозоя (230 млн. лет), мезозоя и кайнозоя (65 млн. лет). На границе между палеозоем и мезозоем, в конце пермского периода (около 230 млн. лет назад), исчезло 96 % всех морских видов [12].

Катастрофический пермо-триасовый рубеж коррелируется с аномальным стратиграфическим горизонтом, описанным в Италии (Сан-Антонио), в котором повышение содержания иридия в прослоях глин сопровождается концентрациями Cr, Ni, Co, Sc, Ti и в ряде случаев — меди и халькофильных металлов [26].

На границе триаса и юры массовое вымирание животных сопряжено с образованием глинистых осадков, обогащенных иридием, фосфором и редкоземельными элементами. Здесь же совместно с иридием и редкими землями прослеживается накопление V, Cr, Ti, Ni, Zn, As и в меньшей мере — K, Rb, Co, Cu.

Геохимическая специфика ледниковых периодов и сопряженных с ним массовых вымираний животных и растений служит прямым доказательством их эндогенной природы, обусловленности водородными флюидами, поступающими из глубины. К этой системе доказательств относится и связь их с магматизмом, что рассмотрим на примере мел-палеогеновой катастрофы, которая поразила исследователей глобальным вымиранием динозавров и аммонитов, иридиевыми и другими геохимическими аномалиями, широко-масштабным распространением черносланцевых формаций. Она наглядно коррелируется по возрасту с необычайно широким развитием на Земле базальтовых покровов.

Интересны в этом отношении данные изучения грандиозных платформенных базальтовых излияний (траппов) Декана в Индии, отвечающих возрастному интервалу 68–64 млн. лет. В осадках, переслаивающихся с базальтовыми лавами в основании траппов, содержатся зубы и скорлупа яиц динозавров, а в верхней части трапповой формации остатков этих животных



уже нет. Их гибель произошла около 65 млн. лет назад. На этом рубеже геологической истории внезапно вымерло около 70 % всех видов животных, в том числе динозавры и аммониты, исчезло 90 % простейших организмов и водорослей. Так катастрофически закончилась мезозойская эра, в которой господствовали рептилии, внезапно уступившие место млекопитающим, получившим преобладание в кайнозое.

Трапповые формации играют роль своеобразных индикаторов геодинамического режима водородной дегазации жидкого земного ядра, флюидное давление в котором непрерывно возрастает в результате кристаллизации твердого субъядра, в состав которого водород и другие летучие компоненты практически не входят. Возрастание флюидного давления в жидком ядре создает напряженность в коре и мантии Земли, которая разрешается развитием в них рифтовых структур растяжения, способствующих дегазации ядра и миграции водорода из восходящих из него флюидов благоприятствующих базальтовому магматизму. Импульсы растяжения сменяются сжатием коры и мантии, препятствующим селективной миграции водорода из восходящих флюидных потоков, что создает их углеводородную специализацию и развитие в магматизме трапповых формаций щелочного уклона.

Импульсы водород-углеводородной эволюции Земли

Генерация углеводородов закономерно вписывается в общие процессы петрогенезиса и прослеживается на всем протяжении геологической истории от глубокого архея. Древнейшие из известных базальтов на Земле, входящие в комплекс архейских пород Юго-Западной Гренландии, имеют возраст 3,8 млрд. лет и содержат метановые миндалины [62]. Древнейшее из датированных месторождений нефти имеет возраст 1,4 млрд. лет, а самое молодое из известных — всего 4240 лет [30]. Отмечаются случаи частичной компенсации залежей нефти, истощаемой при эксплуатации за счет эндогенного ее притока, а также современный привнос углеводородов в кимберлитовые трубки и многие другие структуры, связанные с глубинами Земли [40].

Нефтеобразование в геологической истории характеризуется его неравномерностью с максимумами интенсивности [8]. Наибольший максимум приходится на меловое время. В России к меловому периоду относится 71,2 % запасов углеводородного сырья [27]. Характерно, что эта эпоха коррелируется с максимальным замедлением инверсии мантийного поля Земли, отвечающим эпохе его наиболее интенсивной дегазации.

Такая последовательность наглядно представлена типичными разрезами траппов континентального обрамления Атлантического океана, коррелирующихся по возрасту с осадочными

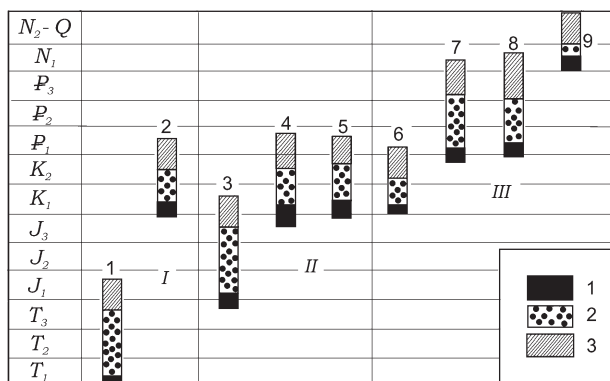


Рис. 6. Возраст и геологическое строение трапповых формаций в континентальном обрамлении центральной (I), южной (II) и северной (III) Атлантического океана [13]: 1 — толеитовые базальты; 2 — осадочные и прорывающие их интрузивные породы; 3 — щелочные породы. Трапповые формации: 1 — Аппалачская, 2 — Зеленого мыса, 3 — Кару, 4 — Паранская, 5 — Каоковельд, 6 — Лабрадорская, 7 — Гренландская, 8 — Бритто-Арктическая, 9 — Исландская

Fig. 6. The age and structure of trap formations in the continental framing of the central (I), southern (II) and northern (III) parts of the Atlantic [13]: 1 — toleit basalts; 2 — sediments and the intrusive rock, bearing through it; 3 — alkali rock. Trap formations: 1 — Appalachian; 2 — Cape Verde; 3 — the Penalty; 4 — Paranskes; 5 — Kaokoveld; 6 — Labrador; 7 — Greenland; 8 — Brittan-Arctic; 9 — Iceland

ми породами его центральной (самой древней), южной и северной (самой молодой) частей (рис. 6). Развитие этой океанической структуры охватывает огромный диапазон геологического времени (от триаса до неогена). Строение трапповых формаций на всем его протяжении оставалось неизменным. Их развитие начиналось с режима растяжения коры и образования обширных депрессий, обусловленных деструкцией гранитного слоя земной коры, подвергающегося флюидному выщелачиванию.

Эволюция флюидного режима в ходе развития трапповых формаций обусловлена преобразованиями водородных флюидов, исходящих из земного ядра. Первоначально они имеют водородный состав, тогда как кислородные компоненты в них играют второстепенную роль. Однако, растяжение силикатных оболочек Земли с увеличением их флюидной проницаемости способствует селективной миграции из них водорода как наиболее подвижного компонента, поступающего на поверхность Земли и уходящего в стратосферу, формируя в ней перламутровые облака, способствующие развитию ледниковых периодов. Этим можно объяснить потерю водородом лидирующего положения в глубинных флюидах, так что диспропорционирование их компонентов приводит к образованию углекислых водных растворов (первая стадия — I): $H_2 + 2CO = H_2O + 0,5CO_2 + 1,5C$, повсеместно распространенных во флюидных включениях минералов всех изверженных пород низкой и нор-

мальной щелочности. Наличие во флюидах оксидов азота, галогенов и других компонентов способствует образованию не только угольной, но и других более сильных кислот, повышает агрессивность флюидов по отношению к породам гранитного слоя континентальной коры, что является главным фактором образования в ней депрессий, заполняемых осадочными и вулканоогенными отложениями [18]. В результате за этапом базальтовых излияний, сопровождавшихся водно-углекислыми флюидами, следовал этап длительного прекращения вулканизма и формирования осадочных толщ, во время которого, однако же, продолжалась магматическая деятельность в мантийных очагах, при этом щелочность магм постепенно возрастала. Прекращение вулканизма отражает развитие обстановки сжатия земной коры (I → II) с нарастанием в них флюидного давления и температуры. Состав магм при этом изменялся под воздействием фильтрующихся через них флюидов, недосыщенных кремнеземом, привносящих в магмы щелочные металлы, фосфор, уран, торий, редкие земли и другие компоненты, создававшие специфику щелочного магматизма.

Дислокации пород отражают режим сжатия, препятствующего миграции из флюидов водорода, что способствует генерации в них углеводородов (вторая стадия — II): $3\text{H}_2 + \text{CO} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$, $5\text{H}_2 + 2\text{CO} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$ и др.). Под воздействием водорода происходит разложение кислотных компонентов флюидов ($4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$), чем и определяет развитие щелочного магматизма.

Образование молекулярно тяжелых углеводородов происходит в результате эндотермических реакций дегидратации и окисления ($3\text{C}_2\text{H}_6 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_3\text{H}_8$ [23]. В наиболее восстановительных условиях происходит образование метана в ювенильных водородных флюидах, содержащих CO, изотопный состав углерода которого соответствует таковому для метана ($\delta^{13}\text{C} \approx -50 \text{‰}$). Окисление CO до CO_2 приводит к изменению процесса генерации углеводородов, при этом метан вытесняется этаном, с соответствующим CO_2 изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C} \approx -20 \text{‰}$): $7\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ ($3,5\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$). Дальнейшее повышение окислительного потенциала сопровождается последовательным дегидрированием углеводородов в результате окислительных реакций генерации воды: $4\text{CH}_3 + \text{O}_2 = 4\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

Таким образом, в породах низкой и нормальной щелочности включения имеют водно-углекислый состав, а с увеличением щелочности во флюидах неизменно появляются углеводородные компоненты. Например, в Ловозерском щелочном массиве на Кольском полуострове во включениях в минералах содержатся углеводо-

роды: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , находящиеся в них совместно с водородом, гелием и аргоном [57].

Эта эволюция (I → II) прослеживается по составу флюидных включений в минералах магматических пород трапповых формаций — $(\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2) \rightarrow (\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4)$ и отражает повышенные роли углеводородов в составе включений при нарастании щелочности пород. Аналогичные тенденции прослеживаются и в интрузивных породах трапповых депрессий, представляющих звено связи поверхностных проявлений водородной дегазации земного ядра, имеющих экологические следствия, с глубинным развитием магматизма и генерации углеводородов, ведущей к формированию нефтяных и газовых месторождений.

Углеводородная генерация и различные степени разложения углеводородов происходят в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий как подкоровых, в которых генерируется в основном метан и этан, так и коровых, где образуются молекулярно более тяжелые углеводороды — производные этана, соответствующие ему по изотопному составу углерода. Это соответствие наглядно отражено на диаграмме (рис. 7), на которой данные по угле-

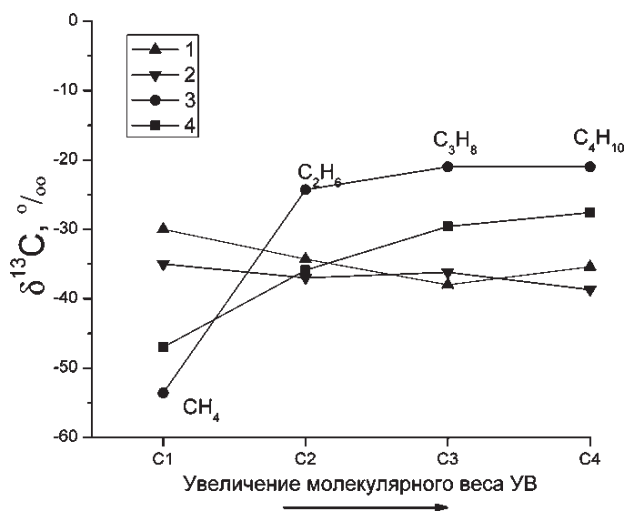


Рис. 7. Диаграмма изотопного состава n-алканов относительно их углеродных чисел (C₁₋₄): 1 — метеориты (хондрит Murchison); 2 — сульфидное месторождение Kidd Creek в древнем (2,7 млрд. лет) зеленокаменном поясе Абитибии в Канаде (газы из пород, полученных бурением с глубины 2,1 км, состоящие из водорода, гелия, метана, этана, пропана, бутана); 3 — углеводороды гидротерм хребта Хуан де Фука; 4 — осадочные породы. Диаграмма построена по данным из работ 1, 2 — [60], 3 — [47], 4 — [5]

Fig. 7. The diagram of isotopic composition of n-alkanes as to their carbon numbers (C₁₋₄): 1 — meteorites (chondrite, Murchison); 2 — sulphide pool Kidd Creek in the ancient (2,7 billion years) greenstone belt Abitibi, Canada (gases extracted from the rock, drilled from 2,1 km depth, consisting from hydrogen, helium, methane, ethane, propane, butane); 3 — hydrocarbons from hydrotherms of Juan de Fuca mountain ridge; 4 — sedimentary rock. The diagram is based on the data taken from papers 1, 2 — [60], 3 — [47], 4 — [5]

водородам заведомо эндогенного происхождения в метеоритах (хондрит Murchison) и в полях колчеданных месторождений, как древнейших (архейская формация Абитибиде в Канаде), так и современных (океанические хребты), сопоставляются с данными по углеводородам в осадочных породах. В пределах гидротермального поля Рейнбоу Срединно-Атлантического хребта, тяжелые насыщенные углеводороды $C_{16}H_{34}$ – $C_{29}H_{60}$ ($CH_{2,125}$ – $CH_{2,069}$) описаны в работах [49, 46]. В гидротермальном поле хребта Хуан де Фука на северо-востоке Тихого океана, по данным [47], углеводороды в парагенезисе с метаном представлены газообразными алканами: этаном (C_2H_6), пропаном (C_3H_8), бутаном (C_4H_{10}), и алкенами: этиленом (C_2H_4), пропиленом (C_3H_6), а также бензолом (C_6H_6) и толуолом (C_7H_8). По изотопным характеристикам ($\delta^{13}C$, ‰), приводимым в цитируемой работе, можно судить о резком отличии этих углеводородов по значительно более тяжелому углероду ($\delta^{13}C$, ‰ колеблются от –20,0 до –25,3) от метана (–50,8 до –54,3).

Эндогенные углеводороды по изотопному составу углерода коррелируются не с метаном, а с этаном ($C_2 = C_n$) (рис. 7), поэтому этан и следует рассматривать в качестве их предшественника. Инертность метана в углеводородных проявлениях объясняется более прочными связями углерода с водородом (энергия связи $425,0$ кДж·моль^{–1}), чем в других углеводородах, благодаря чему он ведет себя в природных процессах подобно молекулярному водороду (энергия связи $431,9$ кДж·моль^{–1}). На диаграмме (рис. 7) видно, что этан и его молекулярно более тяжелые производные отличаются от углеводородов осадочных пород, углерод которых монотонно утяжеляется с увеличением молекулярного веса ($C_1 < C_n$). По этому утяжелению углеводороды осадочных пород отличаются от эндогенных углеводородов с довольно постоянным изотопным составом углерода в пределах ($C_2 = C_n$). По изотопной вариации углерода углеводороды осадочных пород аналогичны так называемым термогенным углеводородам [60], возникающим при повышении температуры в условиях термических аномалий за счет погребенной биомассы (растений и микроорганизмов), содержащейся в осадочных породах. Сочетанием этих типов углеводородов, различающихся по изотопной вариации, определяется гетерогенность углеводородных залежей в осадочных толщах. В работе [61] различие термогенных и эндогенных углеводородов объясняется образованием их, соответственно, в закрытых и открытых термодинамических системах. В работе [60] на основе данных по изотопам углерода (C_1 – C_4) предполагается термогенная природа углеводородов газовых полей юго-западного Онтарио, но допускается смешение их с эндогенным углеводородом. При этом делается вывод о второстепенной

роли эндогенных углеводородов в формировании углеводородных залежей в толще осадочных пород. Противоположное мнение высказано в работе [58]: «нефть образуется главным образом в результате абиогенных процессов».

Тренды изотопной вариации разных типов углеводородов в работе [60] используются в качестве основы генетической классификации нефтяных и газовых залежей. Однако термогенный тренд изотопного состава углерода может возникать и в эндогенной нефти при замещении ею осадочных пород, богатых микроорганизмами.

Весомыми аргументами в пользу эндогенного происхождения нефти служат обильные поступления углеводородов на океаническое дно вдоль глобальной системы рифтовых зон мирового океана, причем вне какой-либо связи с осадочными отложениями. Показательно также нахождение нефтяных проявлений в кимберлитовых алмазоносных трубках.

Геохимическая специфика газгидратов, нефти и газа, усиливающаяся в твердых битумах [22], относится к прямым свидетельствам их эндогенной природы. Особенно показательна в этом отношении обогащенность их ртутью, приобретающая металлогеническое значение [28]. Ртуть среди множества токсичных веществ занимает одно из первых мест.

К признакам эндогенной природы нефти относится ее металлонность, иногда приобретающая практическое значение. Особенно продуктивны в этом отношении нефти ванадиевого типа: «в США 2/3 производства ванадия связано с его получением из нефти» [1, С. 87]. В процессах дегазации нефти образуются твердые битумы (асфальтиты, асфальты и др.), в которых существенно возрастает содержание ванадия (до 4500 г/т) и никеля (до 520 г/т). Повышение в нефти содержания этих металлов связано с обогащением ее серой: в тяжелых сернистых нефтях и мальтах концентрация ванадия составляет 550 – 1400 г/т, а никеля — 120 – 195 г/т [27]. С сернистой нефтью связано уникальное месторождение ванадия Минас Рагра в Перу, представленное в меловых отложениях жилообразной залежью асфальтита протяженностью 1 км при мощности 8 – 12 м с содержанием ванадия около 6 %.

В составе нефти обычно доминируют ванадий, никель и цинк, образующие специфический («нефтяной») парагенезис. По преобладанию в нем одного из перечисленных металлов различаются геохимические типы нефти (ванадиевый, никелевый и цинковый), причем не только в месторождениях, но и в целых нефтяных провинциях [27]. Парагенезис этих металлов обнаружен в битумах алмазоносных кимберлитовых трубок на платформах, образующих в них жеоды, друзы и прожилки. В жеодах алмазоносной трубки Удачная на Сибирской платформе, по данным [6], они представлены асфаль-

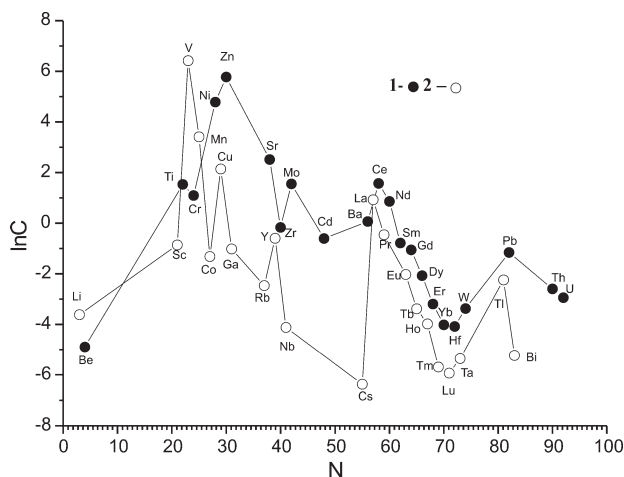


Рис. 8. Геохимический спектр асфальтита кимберлитовой трубки Удачная на Сибирской платформе: N — порядковые номера элементов, lnC — логарифмы содержания микроэлементов (г/т) по данным табл. 3. Элементы: 1 — четные, 2 — нечетные

Fig. 8. Geo-chemical spectrum of pyrobitumen of Udachnaya kimberlit tube on the Siberian platform: N — numbers of elements; lnC — logarithms of microelement contents (g/t) according to data of table 3: 1, 2 — elements: 1 — even, 2 — odd

титом, характеризующимся легким («нефтяным») изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C} = -34,6\text{‰}$), контрастным по отношению к тяжелому углероду развитого там же кальцита ($\delta^{13}\text{C} = +24,5\text{‰}$). По данным [6], составлена диаграмма логарифмов содержания в асфальтите элементов-примесей в зависимости от их порядковых номеров и с разделением их на четные и нечетные (рис. 85). На диаграмме отчетливо выражен рассмотренный выше «нефтяной» парагенезис металлов V+Ni+Zn, фиксируемый высокими максимумами их содержаний в асфальтите, значительно превышающими содержания всех других элементов-примесей.

Ванадиевый тип нефти коррелируется в геохимическом и металлогеническом аспектах с черными сланцами, среднее содержание ванадия в которых (205 г/т) почти вдвое выше, чем в бедных углеродом осадочных породах (110 г/т). Иногда оно возрастает аномально до нескольких килограмм на тонну, придавая черным сланцам металлогеническое значение. «Концентрационная функция живого вещества в отношении ванадия не могла создать его аномалии в черных сланцах» [42, С. 76]. Эти аномалии определяются привносом ванадия из глубины, свидетельствуя о прямой связи образования черных сланцев с генерацией нефти, что подчеркивается наличием так называемых нефтяных сланцев.

Удивительное геохимическое сходство черных сланцев и нефти ванадиевого типа, богатых многими рудными металлами, прослеживается даже в историческом аспекте: в геологической истории самое эффективное накопление ванадия происходило в черных сланцах мела, в

которых среднее его содержание равно 590 г/т [42]. Это коррелируется по времени с отмечавшимся выше максимумом нефтеобразования: в России 71 % запасов составляет нефть мелового возраста [27].

В отличие от осадочно-вулканогенных (трапповых), относительно стремительно развивавшихся депрессий, осадочные бассейны формируются медленно в течение значительных интервалов геологического времени. В осадочных прогибах на подводных окраинах континентов большей частью и формируются нефтяные и газовые месторождения [38]. Наиболее продуктивными являются прогибы быстрого погружения, в которых вверх по разрезу мелководные отложения сменяются глубоководными [3].

Выщелачивание гранито-гнейсового слоя земной коры восходящими потоками глубинных флюидов, а не прогибание земной коры, играло главную роль в образовании осадочных и вулканогенно-осадочных (трапповых) платформенных и шельфовых депрессий [18]. Это доказывается так называемой обращенностью рельефа депрессий, образование которых сопровождается встречным воздыманием мантийного субстрата, обусловленного ультраосновными интрузивами, замещающими базальтовый слой коры вплоть до полного его замещения, как в грандиозной впадине на юге Каспийского моря глубиной более 20 км. Сопровождающее этот процесс выщелачивание гранитного слоя, создающее депрессию, обусловлено воздействием агрессивных трансмагматических флюидов, фильтрующихся через гипербазитовые магмы, замещающие на глубине базальтовый слой земной коры. Этот механизм образования депрессий континентальной коры является универсальным, определяющим образование как региональных депрессионных структур, например, впадин окраинных морей, так и локальных вулканогенно-осадочных и осадочных депрессий в их обрамлениях, как показано на примере Охотского моря (рис. 9).

Депрессия Охотского моря образовалась в результате утонения континентальной коры и одновременного воздымания мантийного субстрата, сопровождаемого его уплотнением, которое прослеживается до глубины 4–5 км, фиксируемой так называемой свободной поверхностью мантии [36]. На этой глубине располагаются и очаги глубокофокусных землетрясений Охотского моря. Воздымание мантийного субстрата сопровождалось конвекцией, создававшей центробежно распространяющиеся напряжения и режим сжатия по периферии Охотского моря. В результате в периферийных локальных депрессиях и сопряженных с ними магматических очагах создавалась обстановка, благоприятная для развития углеводородной специализации, возникали блоковые перемещения и складчатость, контролировавшие размещение в депрессиях

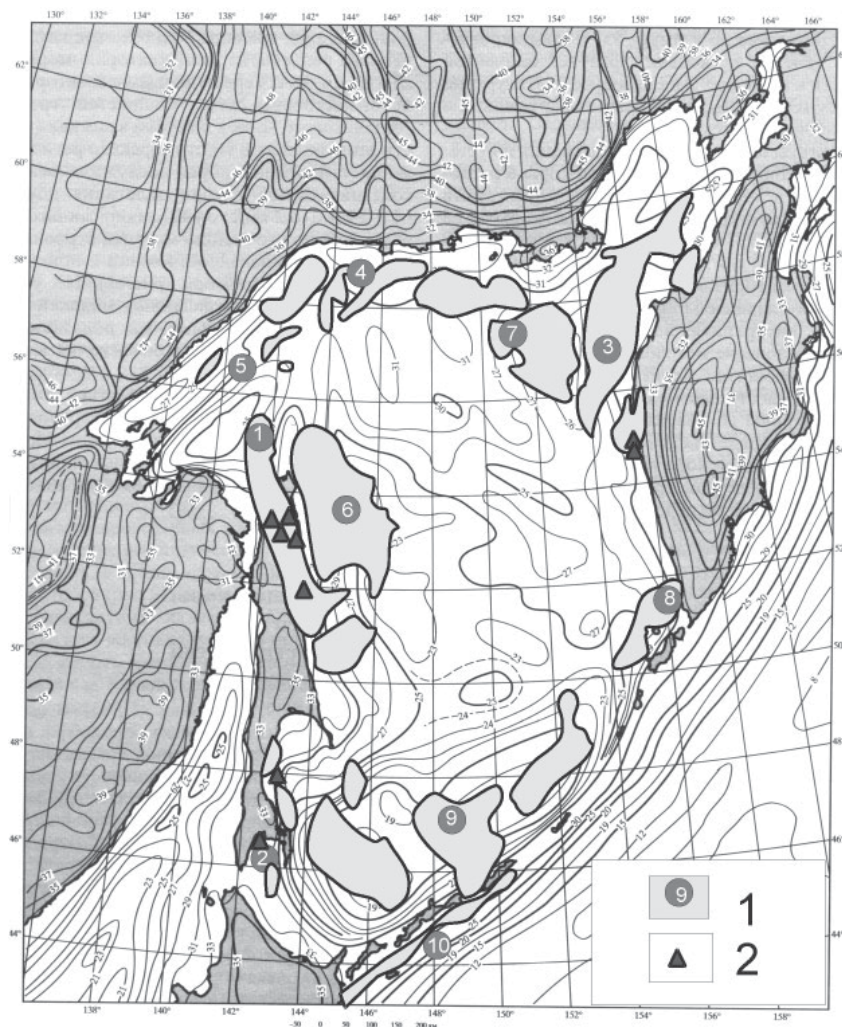


Рис. 9. Изолинии глубины залегания поверхности Мохоровича ($v_p = 7,6-8,2$ км/с) Охотского моря и его нефтегазоносность: 1 — нефтегазоносные осадочные бассейны; 2 — наиболее крупные месторождения нефти и газа. Нефтегазоносные бассейны (в скобках их прогнозные ресурсы в млрд. т. нефти): 1 — Северо-Сахалинский (12,4), 2 — Южно-Сахалинский (1,4), 3 — Западно-Камчатский (8,2), 4 — Магаданский (8,0), 5 — Шантарский (1,0), 6 — Дерюгинский (6,2), 7 — Тинровский (6,6), 8 — Голыгинский (1,0), 9 — Южно-Охотский (4,0), 10 — Срединно-Курильский (1,2). Схема составлена по данным [36]

Fig. 9. Iso-lines of bedding depth of Mokhorovitch surface ($v_p = 7,6-8,2$ km/s) in the Sea of Okhotsk and the data on its oil and gas bearing capacity: 1 — oil and gas bearing sedimentary basins; 2 — the biggest oil and gas bearing basins (their probable resources in billion tons of oil in brackets): 1 — North-Sakhalin (12.4), 2 — South-Sakhalin (1.4), 3 — West Kamchatka (8.2), 4 — Magadan (8.0), 5 — Shantar (1.0), 6 — Deryugin (6.2), 7 — Tinrovsk (6.6), 8 — Golyginsk (1.0), 9 — Southern Okhotsk (4.0), 10 — Sredinno-Kurilsk (1.2). The diagram is based on data [36]

нефтяных и газовых залежей. Таким образом, участие мантийных воздыманий в общем процессе разрушения и океанизации континентальной коры играло ключевую роль в создании и реализации углеводородного потенциала окраинных морей. В развитии структуры окраинных морей они создавали так называемую центробежную тектонику [43], препятствующую потере водорода глубинными магматическими очагами, связанными с периферийными депрес-

сиями, что и создавало их углеводородную специализацию ($3H_2 + CO = H_2O + CH_4$). В результате возникла система размещения нефтеносных структур по периферии окраинных морей, которая последовательно разрушалась дальнейшей океанизацией континентальной коры с образованием пассивных континентальных окраин, в которых сохраняются только фрагменты островодужного обрамления окраинных морей.

Восходящая миграция, по существу и определяющая размещение нефтяных и газовых месторождений в осадочных прогибах, подчёркивалась Н. А. Кудрявцевым и П. Н. Кропоткиным, распространявших ее «вверх до неглубоко залегающих горизонтов» [10, С. 540]. В океанических хребтах она достигает поверхности, фиксируясь выходами углеводородных гидротерм и просачиваниями жидких углеводородов. На хребте Хуан де Фука поступление разнообразных углеводородов сопровождается образованием простирающейся вдоль него осадочной депрессии, моделируя, таким образом, начало формирования черносланцевых формаций. Судя по наличию в гидротермах хребта Хуан де Фука углеводородов нефтяного профиля (алканов, алкилбензолов), в его пределах возможно и нефтеобразование, но только во впадине. В глубоких частях осадочной толщи под флюидным давлением, препятствующим потере водорода. В этом отношении окраинно-океанические хребты типа Хуан де

Фука занимают как бы промежуточное положение между срединно-океаническими хребтами, не сопровождающимися образованием депрессий, и шельфовыми, и континентальными окраинами океанов и морей, осадочные толщи которых служат главными вместилищами нефтяных залежей [38].

С давних времен локализация нефтяных и газовых залежей в осадочных депрессиях связывается со всякого рода структурными и лито-

логическими ловушками. Однако значение этих представлений померкло с обнаружением таких гигантских нефтяных залежей, которые требуют решения «проблемы пространства» при их образовании. Она сходна с аналогичной проблемой необходимого пространства для интрузивов, которая нашла разрешение при выявлении магматического замещения интрузируемых пород, сопровождаемого широкомасштабным флюидным выносом корового вещества. Выше было показано, что вынос корового вещества определяет и образование депрессий, возникавших под воздействием флюидов, выщелачивающих породы гранитного слоя земной коры с замещением их осадочными породами. Выщелачивание распространяется затем и на осадочные породы депрессий и их фундамент, коррелируясь с развитием в них всякого рода дислокаций. В продуктивных на нефть депрессиях концентрации в них углеводородов предшествует гидротермальное кислотное выщелачивание, создающее разуплотнение пород, обеспечивающее последующую локализацию в них нефти. В результате растворения зерна кварца приобретают округлую форму, порождающую иллюзию их окатанности. С этим процессом связано и образование грязевых вулканов, распространение которых в дислоцированных осадочных депрессиях связано с нефтяными залежами, залегающими на глубине.

По нашим представлениям, деятельность грязевых вулканов наиболее наглядно отражает флюидный вынос из глубины недорастворенного материала осадочных пород, способствующего локализации нефтяных залежей. Глубинное выщелачивание по существу и определяет размещение нефтяных залежей во «вброшенных» частях фундамента осадочных депрессий

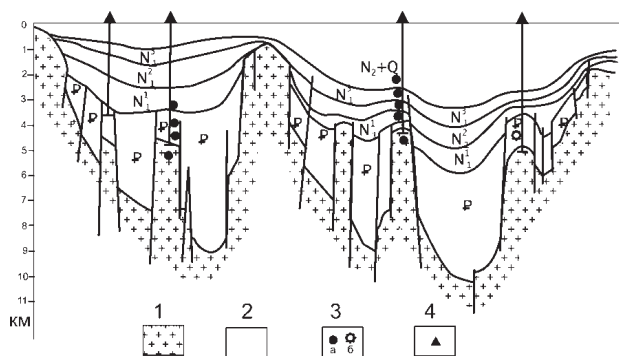


Рис. 10. Геологический разрез через нефтегазоносные бассейны Кыулонг и Южный Коншон на южном шельфе Вьетнама [2]: 1 — гранитный фундамент, 2 — палеогеновые (P), неогеновые (N₂ и N₁) и четвертичные (Q) отложения, 3 — проявления нефти (a) и газа (b), 4 — скважины
Fig. 10. Geological open-cast through the oil and gas-bearing basins Kyulong and Southern Konshon on the southern shelf of Vietnam [2]: 1 — granite footing, 2 — palaeogene (P), neogene (N₂ and N₁) and quaternary (Q) deposits, 3 — oil (a) and gas (b) ingress; 4 — bores

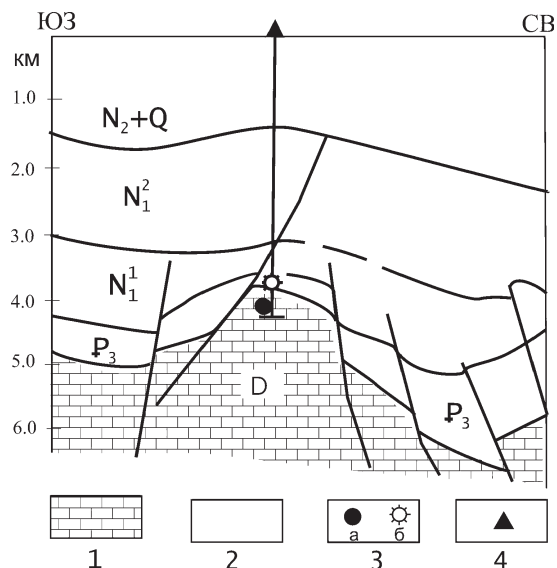


Рис. 11. Разрез через центральную часть впадины Хуэ [2]: 1 — девонские известняки фундамента (D); 2 — осадочные отложения олигоцена (P) и неогена (N₁ и N₂); 3 — проявления нефти (a), газа (b); 4 — скважина

Fig. 11. Open-cast through the central part of Hue cavity [2]: 1 — Devonian limestone of the footing (D); 2 — Oligocene (P) and Neogene (N₁ and N₂) sediments; 3 — oil (a) and gas (b) regress, 4 — bore

[2], что показано ниже на примере месторождений шельфа Южного Вьетнама.

В олигоцен-плейстоценовой впадине Хуэ в бассейне Кыулонг, южный Коншон, кристаллический фундамент представлен гранитами, «вброшенными» которых контролируется размещение залежей нефти и газа. Они залегают в основном в осадочных породах, гораздо реже встречаются на глубине во «вброшенных» гранитах.

Фундамент олигоцен-плейстоценовой впадины Хуэ на шельфе представлен девонскими известняками, в которых локализовано месторождение нефти Белый Фазан, отделяющийся от нефти газ мигрировал при его образовании в перекрывающие олигоценные глины.

Нефтеобразование во вброшенном фундаменте депрессий может достигать огромного размаха, несопоставимого с его ограниченными размерами в осадочных породах. Уникальным в этом отношении является месторождение Белый Тигр на шельфе Южного Вьетнама, гигантские залежи нефти которого в основном приурочены к ступенчато расположенным гранитам, прослеживаясь в них на глубину 1,5 км, и только отчасти распространяясь в окружающие и перекрывающие их слоистые толщи (рис. 12). При этом, и в осадочных породах нефтеобразование контролировалось взросом фундамента, почти не распространяясь в горизонтальном направлении. Главные запасы нефти месторождения Белый Тигр сосредоточены не в осадочной толще, а во «вброшенном» гранитном фундамен-

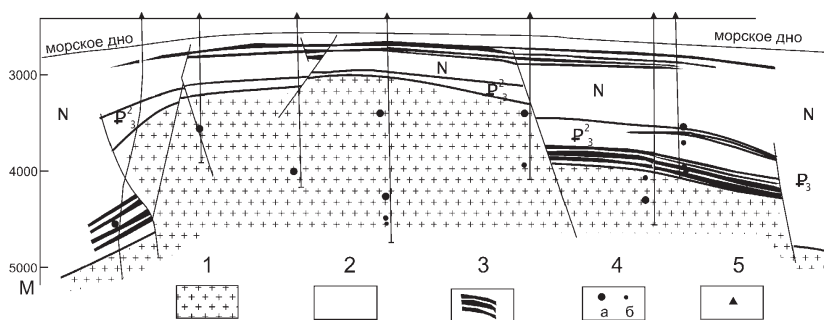


Рис. 12. Поперечный разрез через сводовую часть месторождения Белый Тигр [2]: 1 — гранитный фундамент; 2 — палеогеновые (P) и неогеновые (N) отложения; 3 — нефтеносные горизонты; 4 — месторождения (a) и проявления (б) нефти, 5 — скважины

Fig. 12. Cross-section through concameration of the White Tiger pool [2]: 1 — granite footing, 2 — Palaeogene (P) and Neogene (N) deposits, 3 — oil-bearing beds, 4 — oil pools (a) and regresses (b), 5 — bores

те. «Эксплуатационные скважины нижнего миоцена и олигоцена работают с дебитами от единиц до 300 т в сутки, в то время как большинство скважин фундамента фонтанируют с дебитом 1000 т и более» [2]. Запасы нефти в нем оцениваются в 659 млн. т. Обстоятельная аргументация эндогенного происхождения нефтяных и газовых месторождений в связи с водородной дегазацией земного ядра приводится в работе [24].

Углеводородно-органическая эволюция Земли

Импульсы водород-углеводородного развития Земли, сопряженные с магматизмом [21, 22, 23] относятся к прогрессивным процессам, связанным с дегидратацией и восстановлением флюидов, обусловленным повышением температуры. Их продолжением служат регрессивные процессы гидратации и окисления, связанные с охлаждением, ведущие к абиогенному образованию органических веществ. К ним относятся и органические вещества, образующие сложные молекулы нуклеиновых кислот, которые парагенетически разделяются на рибонуклеиновые (РНК) и дезоксирибонуклеиновые (ДНК). Системы их образования различаются по типу компонентов, воздействующих на углеводородные соединения: кислородные (C–H–O), азотные (C–H–N), кислородно-азотные (C–H–O–N), водные и фосфорные (C–HN–H₂O–P₂O₅). В каждой из перечисленных систем возникают органические вещества, подразделяющиеся на четыре генетические группы (таблица 1). В таблице 1 приводятся термодинамические свойства веществ применительно к водным растворам [52].

Простейшими в ряду перечисленных веществ являются моносахариды и аденин, относящиеся к углеводород-кислородной и углеводород-азотной системам, соответственно. Все остальные вещества относятся к более сложным углеводород-кислород-азотным и углеводород-кислород-азот-фосфорным системам.

Моносахариды, входящие в состав нуклеиновых кислот, относятся к C–H–O системе, охватывающей множество углеводород-кислородных (органических) веществ. Они образуются в результате реакций между простыми веществами и углеводородами, причем реакции могут дублировать составы органических веществ с последовательным их присоединением к ранее образованному веществу. В результате формируются все более массивные вещества (полимеры), образующие полимерные ряды. Наиболее интересен для настоящей работы ряд формальдегида

(H₂CO)_n, формирующийся в результате следующих реакций присоединения: H₂ + CO = H₂CO (формальдегид, n = 1), 0,5CH₄ + 0,5CO₂ (уксусная кислота, n = 2), CH₂ + 0,5O₂ (молочная кислота и гликольальдегид, n = 3), 0,67CH₂ + 0,33H₂CO₃ (тетрозы, n = 4) и C + H₂O (пентозы, n = 5, в том числе сахар рибоза) и др. В этом увеличении молекулярного веса веществ состоит смысл C–H–O системы, главной функцией которой служит накопление абиогенного органического вещества. Оно вносит вклад в массу живого вещества, средний состав которого, рассчитанный А. П. Виноградовым [9]: C = 18,0 масс. %, H = 10,5 масс. %, O = 70,0 масс. %, N = 0,3 масс. %, определенно указывает на принадлежность его к рассматриваемой системе C–H–O. Из органических веществ этой системы в состав нуклеиновых кислот входят только моносахариды P и ДР, различающиеся по содержанию реакцией 2P = 2ДР + O₂, которая в сопоставлении с реакциями азотистых оснований нуклеиновых кислот (А, Г и Ц) приводятся в таблице. Реакциями определяется приблизительная схема окислительно-восстановительных фаций на диаграмме μ_{O₂}-T, рис. 13. Равновесие P=ДР разделяет на ней поля устойчивости (фации) веществ, относящихся к РНК и ДНК, в состав которых входят различные моносахариды. ДНК относится к более восстановительной фации (содержит ДР), отвечая в ней аденин-гуаниновому равновесию 2А + O₂ = 2Г, которое при стандартных условиях соответствует низкому химическому потенциалу кислорода (ниже показанного на диаграмме пирит – пирротин – магнетитового равновесия). В отличие от ДНК РНК относится к относительно окислительной фации (в состав его входит моносахарид P, более богатый кислородом), и тем не менее она, как и ДНК, отвечает равновесию 2А + O₂ = 2Г (содержит в своем составе парагенезис А + Г). Из этого следует вывод о принадлежности аденин-гуанинового равновесия к двум окислительно-вос-

Таблица 1

Стандартные молярные термодинамические свойства при 298 К и 1 бар водных растворов моносахаридов (I), азотистых оснований (II), нуклеозидов (III), нуклеозидфосфатов (IV) [52] и минералов окислительно-восстановительного буфера (V)

Группы	Соединения и их символы	Формула	ΔG^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔH^0 , кДж·моль ⁻¹
I	Рибоза (P)	C ₅ H ₁₀ O ₅	-752,03	-1034,0
	Дезоксирибоза (DP)	C ₅ H ₁₀ O ₄	-604,32	-857,87
II	Аденин (A)	C ₅ H ₅ N ₅	312,84	130,69
	Гуанин (Г)	C ₅ H ₅ N ₅ O	69,88	-145,62
	Цитозин (Ц)	C ₄ H ₅ N ₃ O	-35,19	-196,29
	Тимин (Т)	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	-256,54	-439,19
	Урацил (У)	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	-249,93	-395,76
III	Аденозин (АЗ)	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	-194,56	-621,28
	Цитидин (ЦД)	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₅	-544,67	-948,26
IV	Аденозинмонофосфат (АМФ)	C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₇ P	-1091,26	-1642,67
	Цитидинмонофосфат (ЦМФ)	C ₉ H ₁₄ N ₃ O ₈ P	-1444,89	-1968,19
	Аденозиндифосфат (АДФ)	C ₁₀ H ₁₅ N ₅ O ₁₀ P ₂	-1969,61	-2615,44
	Цитидиндифосфат (ЦДФ)	C ₉ H ₁₅ N ₃ O ₁₁ P ₂	-2319,27	-2940,67
	Аденозинтрифосфат (АТФ)	C ₁₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ P ₃	-2838,84	-3592,19
	Цитидинтрифосфат (ЦТФ)	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₁₄ P ₃	-3188,58	-3917,54
V	Пирит	FeS ₂	-160,22	-
	Пирротин	FeS	-100,77	-
	Магнетит	Fe ₃ O ₄	-1014,93	-

становительным фациям DP и P, как показано на диаграмме пересечением его линий с линией моносахаридного равновесия с повышением температуры. РНК, согласно этому построению, отличается от ДНК не только более окислительными условиями образования, но и более высокой температурой.

Неодинаковый температурный режим формирования ДНК и РНК определяется разделением их обширной фацией цитозина. В общем же температура образования нуклеиновых кислот существенно не поднимается за предел 120 °С, ограничивающей область существования живого вещества [51].

На диаграмме, рис. 13, отражена закономерность формирования нуклеиновых кислот, обусловленная реакцией их оснований (А и Г) с моносахаридами P (в РНК) и DP (в ДНК). В результате парагенезис А + Г распадается на парагенезисы А + P и Г + P (в РНК) и А + DP и Г + DP (в ДНК), отвечающие при каждой температуре существенно различным значениям химического потенциала кислорода. Это обусловлено образованием цитозина, вытесняющего аденин – гуаниновое равновесие с последующим образованием низкопотенциальных и высокопотенциальных парагенезисов: А + DP (P) и Г + DP (P), соответственно, (пунктирные стрелки). Этим определяются последовательности образования нуклеотидов, отвечающие понижению химического потенциала кислорода Г + DP (P) → Ц → А +

+ DP (P) и его возрастанию А + DP (P) → Ц → Г + DP (P). Их повторяемость создает своеобразное «дыхание» при формировании нуклеиновых кислот. Оно обусловлено систематическим падением химического потенциала кислорода во флюидах вследствие его поглощения кислородоемкими парагенезисами, 3Г + DP (P), с последующим восстановлением его стационарного уровня, определяемого флюидной инфильтрацией. Таким образом, система нуклеиновых кислот развивается в своеобразных автоколебательных процессах (концентрационных автоколебаниях (Жаботинский, 1974)), характеризующихся повторяющимися комбинациями нуклеотидов, отвечающих различным значениям химических потенциалов кислорода.

Обрисованные соотношения еще нагляднее выражаются на диаграммах химических потенциалов кислорода и азота, характеризующих вариации парагенезисов веществ в системах нуклеиновых кислот, развивающихся в условиях свободного привноса – выноса этих компонентов. Их построение (для ДНК и РНК) раскрывает, помимо рассмотренной кислородной вариации парагенезисов, их изменение под влиянием непостоянства потенциала азота. Цитозин, согласно их построению, показанному на рис. 14 применительно к ДНК, отвечает высокому потенциалу азота, противопоставляясь в этом отношении азотистым основаниям, бедным азотом — тимину (в ДНК) или урацилу (в РНК).



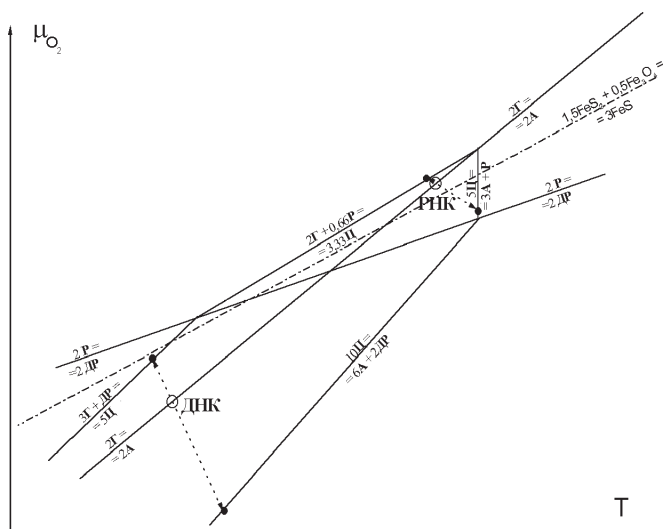


Рис. 13. Схема окислительно-восстановительных и температурных фаций нуклеиновых кислот с разделением их на РНК и ДНК. Штриховыми расходящимися стрелками обозначены распады изопотенциального парагенезиса $A + Г$ на парагенезисы $A + P (DP) + Ц - Г + P (DP) + Ц$, отвечающих различным потенциалам кислорода. Штрих-пунктирной линией обозначено буферное равновесие пирит (FeS_2) - пирротин (FeS) - магнетит (Fe_3O_4)

Fig. 13. Schematic of redox and temperature facies of nucleic acids, as they divide into DNA and RNA. The dotted ramifying arrows point to decays of isopotential paragenesis $A + G$ into paragenesis $A + P (DR) + C - G + P (DR) + C$, corresponding to different oxygen potentials. Chain line designated the buffer equilibrium pirit (FeS_2) - pirrotine (FeS) - magnetite (Fe_3O_4)

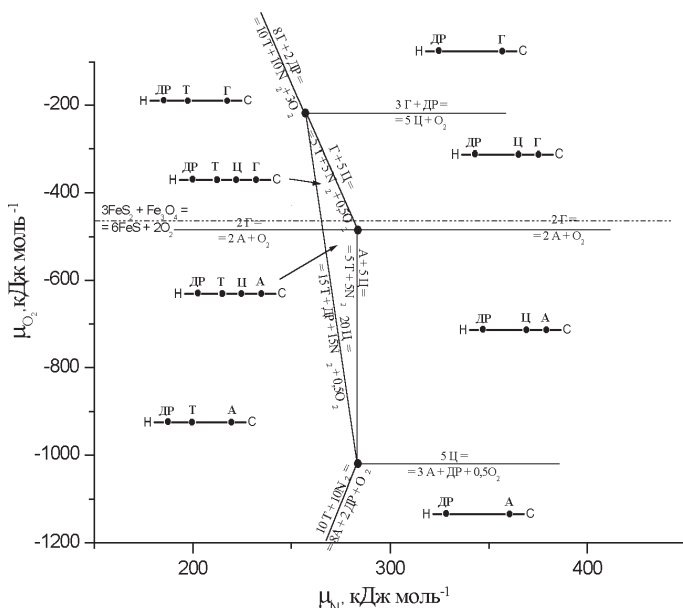


Рис. 14. Диаграмма химических потенциалов кислорода и азота бинарной $H-C$ системы применительно к ДНК. Принципиальное различие по химическому потенциалу кислорода парагенезисов $G + DP$ и $A + DP$ характеризуется его колебаниями при их чередовании в ходе образования. Чередование цитозина (C) и тимина (T) отражает вариации химического потенциала азота. Штрих-пунктирная линия отвечает пирит - пирротин - магнетитовому буферу согласно рис. 13

Fig. 14. The diagram of chemical potentials of oxygen and nitrogen belonging to binary $H-C$ system as applied to DNA. The principal difference in chemical potential of oxygen from paragenesis $G + DR$ and $A + DR$ is characterized by its oscillations when the last alternate in the process of formation. Alternation of cytosine (C) and thymine (T) depicts the variations of nitrogen chemical potential. The chain line shows the pirit - pirrotine - magnetite buffer according to fig. 13

Из этого следует, что образование цитозина сопровождается эффектом понижения азотного потенциала, способствующего образованию тимина или урацила. Сами по себе тимин и урацил различаются только по углеводородной составляющей $Y + CH_2 = T$.

Усложнение парагенезисов пуринов, пиримидинов и моносахаридов с образованием нуклеозидов, нуклеозид-фосфатов и полинуклеотидов обусловлено развитием их дегидратации: $C_5H_5N_5 (A) + (H_2CO)_5 (P) = C_{10}H_{13}N_5O_4 (A3) + H_2O$ и $C_4H_5N_3O (Ц) + (H_2CO)_5 (P) = C_9H_{13}N_3O_5 (ЦД) + H_2O$. Дальнейшая их дегидратация создает структурную упорядоченность трехкомпонентной углеводород-азотной системы, в которой выделяется бинарная двухкомпонентная подсистема $C-(HN)$ в которую входят аденин $C_5(HN)_5$, цитозин $C_4(HN)_3 + H_2O$, рибоза $C + 5H_2O$, аденозин $C_{10}(HN)_5 + 4H_2O$ и цитидин $C_9(HN)_3 + 5H_2O$. Вхождение в их состав фосфатов приводит к образованию нуклеозид-фосфатов, относящихся в своей основе к той же подсистеме: $C_{10}H_{14}N_5O_7P (AMФ) = C_{10}(HN)_5 + 4,5H_2O + 0,5P_2O_5$, $C_9H_{14}N_3O_8P (ЦМФ) = C_9(HN)_3 + 5,5H_2O + 0,5P_2O_5$, $C_{10}H_{15}N_5O_{10}P_2 (ADФ) = C_{10}(HN)_5 + 5H_2O + P_2O_5$ и др. Принадлежность веществ к этой подсистеме определяет устойчивость их парагенезисов с нуклеозид-фосфатами, к факторам образования которых помимо P, T -параметров относятся химические потенциалы воды и фосфора (P_2O_5).

Своеобразный венец рассматриваемой системы представляет фация АТФ в парагенезисе с ЦТФ, отвечающая самым высоким значениям химических потенциалов фосфора и воды. Согласно [4, С. 88] АТФ представляет «ключевую молекулу (№ 1) на пути эволюции жизни», первичный фосфорилирующий агент в живых клетках, сопряженный с синтезом пептидных и нуклеотидных цепей (образованием белков, РНК, ДНК). Абиотический синтез АТФ исследовался в ряде экспериментальных работ [напр. 64, 50].

Сочетание азотно-углеводородной и фосфорной специфики геологически осуществляется в фосфоритовых отложениях, периодически возникавших в осадочной оболочке Земли на протяжении всей геологической истории в связи с импульсами развития щелочного магматизма. Фосфорные формации, развивавшиеся в океанах в сопряжении с углеводородными источниками, были, по-видимому, единственными структурами зарождения жизни, так как фосфаты являются не-

обходимыми веществами в сложных процессах образования АТФ, РНК и ДНК.

В работе далеко не полно рассмотрены вещества, непосредственно связанные с проблемой происхождения жизни. Остались практически не затронутыми аминокислоты, представляющие мономеры белка. Рассмотрены только вещества, входящие в состав нуклеиновых кислот. И тем не менее, поражает их разнообразие по составу и происхождению, определяемому принадлежностью к различным углеводородным системам: кислородным С–Н–О, азотным С–Н–N, фосфорным С–Н–Р. Это разнообразие давно обратило на себя внимание исследователей и породило скептическое отношение к самой возможности самопроизвольного происхождения жизни. Известна, например, приводимая аналогия со сложным часовым механизмом, который самопроизвольно не может возникнуть из множества деталей, входящих в его состав. Однако в отличие от этих деталей вещества, входящие в состав нуклеиновых кислот и белков, обладают сильным взаимным химическим сродством, благодаря которому происходил их естественный отбор из громадного разнообразия абиогенных органических веществ. Так, например, из большого ряда полимеров формальдегида (H_2CO)_n формирующаяся структура РНК, моделирующая состав вирусов, извлекала только один полимер (H_2CO)₅ – сахар рибоза (Р) благодаря его сильному химическому сродству к урацилу (У). При формировании ДНК из безазотных органических веществ извлекался другой, более бедный кислородом сахар – дезоксирибоза (ДР) на основе его сильного химического сродства к тимину (Т). Аналогично подбирались и основания нуклеотидов по их взаимному химическому сродству, которое регулировалось их углеводородной основой. Самый устойчивый парагенезис аденина с гуанином и урацилом при формировании РНК определялся их одинаковой углеводородной основой (СН). Водородно-азотная основа (НН) определила устойчивые парагенезисы азотистых оснований и нуклеозидов с фосфатами.

Естественный отбор, определяющий эволюцию живых организмов, эффективно проявляется и в предбиологическом формировании органических веществ, подбирающихся на основе их взаимного химического сродства, создающего энергетически выгодные парагенезисы в различных комбинациях на основе автоколебательных изменений химических потенциалов. Возникающая в результате биологическая активность РНК и ДНК создает их химическое сродство к аминокислотам, взаимодействие с которыми по существу и порождает жизнь, возникающую на основе парагенезиса нуклеотидов и пептидов. Сродство нуклеиновых кислот к белкам проявляется селективно: известно около 100 аминокислот, из них только 20 входят в живые организмы, причем большинство свойств нуклеиновых кислот проявляют только в комплексе с белками, основные закономерности селекции и эволюции которого лежат в основе молекулярной генетики [напр. 59]. Также развиваются представления о предбиологических пептидных нуклеиновых кислотах [56]. Из этого следует вывод о возникновении качественно новых «комплексов жизни» при объединении и взаимодействии абиогенных нуклеиновых кислот и полипептидов (азотистых оснований и аминокислот), как показано на схеме (рис. 15). Важная роль в этом объединении принадлежит фосфатам [4], хотя его механизм во многом неясен и требует дальнейших разработок.

Заключение

Представленный научный обзор охватывает большое число публикаций, посвященных экологии и энергетике земли, обусловленной развитием ее углеводородного потенциала, рассматривающих эти фундаментальные проблемы в альтернативном аспекте, отличном от их традиционной трактовки. Основу такого рассмотрения представляют открытия последних десятилетий, касающиеся происхождения Земли, определившего колоссальные запасы в ее жид-

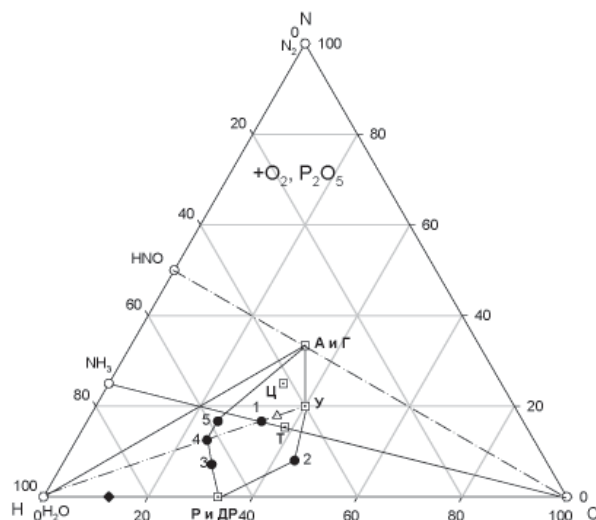


Рис. 15. «Комплекс жизни», объединяющий вещества нуклеиновых кислот (квадратные знаки: А – аденин, Г – гуанин, Ц – цитозин, У – урацил, Т – тимин, Р – рибоза, ДР – дезоксирибоза), АТФ (треугольный знак) и аминокислоты (черные кружки: 1 – гистидин, 2 – триптофан, 3 – треонин, 4 – аргинин, 5 – глицин). Черным ромбом обозначен средний состав живого вещества (по А. П. Виноградову)

Fig. 15. "The Complex of Life" combining the substances constituent of nucleic acids (rectangular signs: A – adenine; G – guanine; C – cytosine; U – uracil; T – timine; R – ribose; DR – desoxyribose); triangular sign – ATF; black circles: 1 – histidine, 2 – tryptophan, 3 – treonine, 4 – arginine, 5 – glycine. The black rhombus stands for the medium contents of the live substance (A. P. Vinogradov)

ком никель-железном ядре водорода и создающего ее специфическую водород-органическую эндогенную эволюцию. Обобщение рассмотренных работ позволяет по-новому осветить происхождение нефтяных и газовых месторождений, непосредственно связанных с геодинамикой развития и мантии земли и занимающих определенное место в развитии ее магматизма. В этом состоит практическое значение выполненной работы, раскрывающей их новые поисковые критерии.

Изложенная в обзоре концепция водородного дыхания Земли в качестве основы ее генетического и биологического развития позволяет согласовать казавшиеся с давних времен несоместимыми фундаментальные гипотезы расширения Земли (экспансии) и ее сокращения (контракции). Повышение концентрации водорода в жидком земном ядре, обусловленное кристаллизацией центрального субъядра, создает возрастание в нем флюидного давления, сопровождаемое расширением силикатных оболочек Земли и развитием в них рифтогенных структур с характерным для них базальтовым магматизмом. Импульсы дегазации ядра с соответствующим падением в нем флюидного давления и сокращением объема сопровождаются контракцией силикатных оболочек Земли. Это приводит к развитию дислокаций в рифтогенных структурах земной коры, магматизм которых приобретает щелочной уклон, и развивается их углеводородная специализация. В режиме сжатия силикатных оболочек Земли возникают сложные дислокации, связанные с мантийным и коровым диапиризмом в депрессиях различного масштаба, сопровождаемым развитием так называемой центробежной тектоники, создающей особенно благоприятные условия генерации углеводородов в магматических очагах, ведущей к образованию нефтяных и газовых месторождений.

Список литературы

1. Авдонин В. В., Бойцов В. Е., Григорьев В. М. и др. Месторождения металлических полезных ископаемых. М.: ТРИПСТА, 2005.
2. Арешев Е. Г. Нефтегазоносные бассейны тихоокеанского подвижного пояса. М.: АВАНТИ. 2004.
3. Артюшков Е. Е. Физическая тектоника. М.: Наука. 1993.
4. Галимов Э. М. Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью М.: УрСС, 2001.
5. Галимов Э. М. Органическая геохимия изотопов // Вестник РАН. 2006. Т. 76. № 11. С. 978–988.
6. Готтих Р. П., Писоцкий Б. И., Журавлев Д. З. Распределение микроэлементов в системах кимберлит-битум и базальт-битум в диатремах Сибирской платформы // ДАН. 2004. Т. 399. № 3. С. 373–377.
7. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. 1974, М.: Наука.
8. Конторович А. Э., Вышемирский В. С. Неравномерность нефтеобразования в истории Земли как результат циклического развития земной коры // ДАН. 1997. ТИ.356. № 6. С. 794–797.
9. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977.
10. Кропоткин П. Н. Дегазация земли и генезис углеводородов // Ж. Всес. Химического о-ва. 1986. Т. 31. № 5. С. 540–547.
11. Ксанфомалити Л. В. Парад планет. М.: Наука, 1997.
12. Левинтон Д. С. Большой взрыв эволюции животных // В мире науки. 1993. № 1. С. 42–50.
13. Макаренко Г. Ф. Периодичность базальтов, биокризы, структурная симметрия Земли. М.: Геоинформмарк. 1997.
14. Маракушев А. А. Петрология. М.: Изво Московского Университета. 1988.
15. Маракушев А. А. Происхождение и эволюция Земли и других планет Солнечной системы. М.: Наука, 1992.
16. Маракушев А. А. Происхождение Земли и природа ее эндогенной активности. М.: Наука, 1999.
17. Маракушев А. А. Роль магматического замещения в процессах формирования и деструкции земной коры / В сб. Проблемы глобальной геодинамики. М.: ОГГГН РАН. 2003. С. 214–228.
18. Маракушев А. А. Новая модель формирования платформенных депрессий и подчиненных им стратиформных рудных месторождений. Проблемы рудной геологии. М.: Наука, 2004. С. 11–25.
19. Маракушев А. А. Космическая петрология и эволюция планет Солнечной системы // Вестник МГУ, Геология. 2007. С. 3–11.
20. Маракушев А. А., Грановский Л. Б., Зиновьева Н. Г. и др. Космическая петрология М.: Наука, 2003.
21. Маракушев А. А., Маракушев С. А. Природа геохимической специфики нефти // ДАН. 2006. Т. 411. № 1. С. 111–117.
22. Маракушев А. А., Маракушев С. А. РТ-фазии простых, углеводородных и органических веществ системы С–Н–О // ДАН. 2006. Т. 406. № 4. С. 521–527.
23. Маракушев А. А., Маракушев С. А. Окислительно-восстановительные фазии углеводородов и образование нефти // ДАН. 2007. Т. 414. № 1. С. 1–7.
24. Маракушев А. А., Маракушев С. А. Происхождение нефтяных и газовых месторождений // Литология и полезные ископаемые. 2008. № 3.
25. Милановский Е. Е. Геопульсация в эволюции Земли // Планета Земля. Энциклопедический справочник Тектоника и геодинамика» Под ред. Красного Л. И, Петрова О. В., Блюмана Б. Л. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2004.
26. Назаров И. В. Геохимические свидетельства крупных событий в геологической истории Земли: Автреф. Дисс. ... д-ра г.-м.н. М., 1995.

27. Недра России. Вып. 2, Т. 1. Полезные ископаемые / Под ред. Межеловского Н. В., Смирнова А. А. СПб., М.: Наука. 2001.
28. Озерова Н. А., Пиковский Ю. И. О новом типе ртутных месторождений: ртутно-углеводородном / В сб. Система планета Земля (нетрадиционные вопросы геологии). М.: ЛКИ, 2007. С. 31–33.
29. Пуцаровский Ю. М. Строение, энергетика и тектоника мантии Земли // Вестник РАН. 2005. Т. 75. № 12. С. 1115–1122.
30. Самонейт К. Самая молодая нефть // Природа. 1991. № 12. С. 110.
31. Семенов Н. П. Метаморфизм подвижных зон. Изв. Наукова Думка. Киев. 1966.
32. Сывороткин В. Л. Дегазация земли и разрушение озонового слоя // Природа. 1993. № 9. С. 36–45.
33. Сывороткин В. Л. Рифтогенез и озоновый слой. М: Геоинформмарк, 1996.
34. Сывороткин В. Л. Дегазация Земли разрушает озоносферу // Земля и Вселенная. 1998. № 1. С. 21–27.
35. Тейлер Р. Дж. Происхождение химических элементов. М.: Мир. 1975.
36. Тектоническое районирование и углеводородный потенциал Охотского моря. М.: Наука, 2006.
37. Тун О. Б., Турко Р. П. Полярные стратосферные облака и разрушением озонового слоя // В мире науки. 1991. № 8. С. 34–40.
38. Хаин В. Е., Полякова Д. Ресурсы нефти и газа в глубоких подводных зонах континентальных окраин // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 6. С. 610–621.
39. Холодов В. Н. Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС. 2006.
40. Шахновский И. М. Происхождение нефтяных углеводородов. 2-изд. М.: ОАО ВНИИОЭНГ. 2004.
41. Шило Н. А. Четыре космопланетарные проблемы: от Солнечной системы до Каспия. М.: Фонд «Новое тысячелетие». 1997.
42. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Наука, 1994.
43. Baundemont D., Fedorovich J. Structural control of uranium mineralization at the Dominique-Peter deposit, Saskatchewan, Canada // *Ecofl. Geol.* 1996. Vol. 91. № 5. P. 855–974.
44. Butler P. Upsilon Andromedae multiple-planet systems // Wash. (D.C.): Carnegie Inst., 1999. P. 110–112.
45. Charbonneau D. Atmosphere out of that word // *Nature*. 2003. Vol. 422. P. 124–125.
46. Charlou J. L., Donval J. P., Fouquet Y. et al. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR) // *Chem. Geol.* 2002. Vol. 191. P. 345–359.
47. Cruse A. M., Seewald J. S. Chemistry of low-molecular weight hydrocarbons in hydrothermal fluids from Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2006. Vol. 70. P. 2073–2092.
48. Doyle L. R., Deeg H. J., Brown T. M. Searching for shadows of other Earths // *Sci. Amer.* 2000. No. 9. P. 38–15.
49. Holm N. G., Charlou J. L. Initial indication of abiotic formation of hydrocarbons in Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge // *Earth Planet Sci.* 2001. Vol. 191. P. 1–8.
50. Julian R. R., Beauchamp J. L. // *Intern. J. Mass Spectrometry*. 2003. Vol. 227. P. 147–159.
51. Kashefi K., Lovley D. R. // *Science*. 2003. Vol. 301. P. 934.
52. LaRowe D. E., Helgeson H. C. // *Geochim. et cosmochim. acta*. 2006. Vol. 70. P. 4680–4724.
53. Marakushev A. A. Cosmic petrology and the planetary evolution of the Solar System // *Astron. and Astrophys. Transactions*. 2005. Vol. 24, No. 6. P. 507–519.
54. Marakushev A. A., Zinovieva N. G., Granovsky L. B. Three Genetic Types of Ultrahigh-Pressure Minerals in Meteorites // *Antarctic Meteorites XXXI*, National Institute of polar Research. 2007. Tokyo. P. 45–46.
55. Marcy G. W., Butler R. P. Detection of extra-solar giant planet // *Ann. Rev. Astron. and Astrophysics*. 1998. Vol. 36. P. 57–98.
56. Nielsen P. E. // *Orig Life Evol Biosph.* 2007. Vol. 37. P. 323–328.
57. Potter J., Rankin A. H., Treloar P. J. // Abiogenic Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons in alkaline igneous rocks; fluid inclusions, textural and isotopic evidence from Lovozero complex, N.W. Russia. *Litos*. 2004. Vol. 75. P. 311–330.
58. Scott H. P., Hemley R. J., Mao H. et al. Generation of methane in the Earth's mantle // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2004. Vol. 101. No. 39. P. 14023–14026.
59. Seelig B., Szostak J. W. // *Nature*. 2007. Vol. 448. P. 828–831.
60. Sherwood Lollar B., Wastgate T. D., Ward J. A. et al. Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs // *Nature*. 2002. Vol. 416. P. 522–524.
61. Taran Y. A., Kliger G. A., Sevastianov V. S. Carbon isotope effects in the open-system Fischer-Tropsch synthesis // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2007. Vol. 71. P. 4474–4487.
62. Touret J. L. R. Remnants of early Archaean hydrothermal methane and brines in pillow-breccia from the Isua-Greenshield Belt, West Greenland // *Precamb. Res.* 2003. Vol. 126. P. 219–233.
63. Vidal-Madjar A., Lecavelier des Etangs A., Desert J. M. et al. An extended upper atmosphere around the extrasolar planet HD209458b // *Nature*. 2003. Vol. 422. P. 143–146.
64. Yamagata Y. // *Orig. Life Evol. Biosph.* 1999. Vol. 29. P. 511–520.





Организация создана в апреле 2006 года.

Цели создания:

- улучшение информационного обслуживания в сфере альтернативной энергетики и экологии;
- координация деятельности отечественных производителей в области обучения, информации и консалтинга;
- создание благоприятных условий для инвестирования энергоэффективных проектов.

Основными направлениями деятельности ИВЭ являются:

- подготовка информационных и экспертных материалов;
- обеспечение участия РФ в деятельности международных партнерств, программ и соглашений (IPHE, 7-я Рамочная программа ЕС, партнерство по метану, партнерство по секвестру углерода);
- подготовка международных проектов в области альтернативных источников энергии;
- создание системы информационной поддержки альтернативных источников энергии с использованием Интернета;
- проведение обучающих программ для региональных участников проектов, в рамках которых подготавливаются реальные бизнес-планы проектов;
- проведение выставок и конференций по проблемам альтернативных источников энергии и экологии;
- подготовка и издание периодических изданий по проблемам альтернативных источников энергии и экологии;
- выполнение государственных контрактов;
- энергоаудит.

ПОЛОЖЕНИЕ О ПРЕМИЯХ

Премии учреждены Институтом водородной экономики (далее — «Учредитель») за лучшие публикации (далее — «Публикации») в издаваемых при ее участии журналах (далее — «Журналы»): Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», «Письма в АЭЭ», «Hydrogen» и другие, а также книжные издания.

Премии учреждены в целях повышения престижа водородной экономики и стимулирования заинтересованности ученых в публикациях в журналах и книжных изданиях, издаваемых Институтом водородной экономики и/или при его участии другими издательствами, аффилированными с Институтом водородной экономики (далее — «Издательский комплекс»).

Премии присуждаются:

- авторам наиболее оригинальных работ за год (с 1 января по 31 декабря), в котором присуждаются премии, или цикл работ, впервые опубликованных в журналах за последние три года, включая год присуждения премии;
- авторам наиболее оригинальных произведений научного, научно-популярного направления, учебников и учебных пособий, изданных издательским комплексом за последние два года, включая год присуждения премий.

Ежегодно присуждается:

по Журналам: одна главная премия в размере, эквивалентном 15000 долларам США (Пятнадцать тысяч долларов США), (далее — «Главная премия») и две премии в размере, эквивалентном 1000 долларам США (Одна тысяча долларов США), (далее — «Премия»);

по Книжным изданиям: одна премия в размере, эквивалентном 15000 долларам США (Пятнадцать тысяч долларов США), (далее — «Главная премия») и две премии в размере, эквивалентном 1000 долларам США (Одна тысяча долларов США), (далее — «Премия»).

Денежная часть каждой Главной премии и Премии распределяется следующим образом:

85% (восемьдесят пять процентов) — автору (коллективу авторов);

15% (пятнадцать процентов) — редколлегии, редакции журнала, переводчикам, научным редакторам и другим работникам, активно способствовавшим подготовке и/или опубликованию статей и книжных изданий.

Решение № 48 от 20.10.2007 г.

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» приняла Решение:

I. Отметить высокий уровень рукописи (регистрационный номер № 140 от 29.09.07) «Сенсорная и каталитическая активность двухкомпонентного катализатора на основе наноструктурированного TiO_2 и наночастиц платины» (Авторы рукописи: А. В. Григорьева (первый автор), А. Б. Тарасов (второй автор), Л. Е. Дерлюкова (третий автор), К. С. Напольский, чл.-корр. РАН Е. А. Гудилин, Ю. А. Добровольский, академик РАН Ю. Д. Третьяков) и опубликовать рукопись в Юбилейном номере № 11, 2007 (рукопись уже опубликована — стр. 203–206 № 11, 2007).

II. Отметить авторский коллектив Международными наградами Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»:

1. Наградить первого автора — аспиранта *Анастасию Вадимовну Григорьеву Денежной премией — 10 000 рублей «За лучшую научную работу, выполненную аспирантом» (из фондов Института водородной экономики)*. Наградить аспиранта Анастасию Вадимовну Григорьеву Почетным Золотым дипломом, подписанным заместителем главного редактора Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» академиком РАН Юрием Алексеевичем Трутневым и разместить фотографию первого автора, аспиранта **А. В. Григорьевой, на фоне МГУ на обложке журнала № 1, 2008 г.** (на бесплатной основе) (для справки: стоимость размещения фото на первой странице обложки издания — 350 000 рублей. См. раздел «Реклама в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология»»). Вручить первому автору, аспиранту Анастасии Вадимовне Григорьевой, **Пригласительный билет для участия во Втором Международном конгрессе «Альтернативная энергетика и экология» WCAEE-2010 на борту четырехпалубного теплохода** (стоимость — 65 000 рублей).

Разместить интервью с первым автором, аспирантом **А. В. Григорьевой**, и ее научным руководителем в Первом номере журнала за 2008 г.

2. Второму автору, **А. Б. Тарасову**, вручить **Пригласительный билет для участия во Втором Международном конгрессе «Альтернативная энергетика и экология» WCAEE-2010 на борту четырехпалубного теплохода** (стоимость — 65 000 рублей). Наградить **А. Б. Тарасова Почетным Золотым дипломом**, подписанным заместителем главного редактора Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» академиком РАН Юрием Алексеевичем Трутневым.

3. Третьего автора, **Л. Е. Дерлюкову**, наградить **Медалью редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»**.

4. Четвертого автора, **К. С. Напольского**, наградить **Медалью Редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»**.

5. Рекомендовать остальных членов авторского коллектива Президенту МАВЭ наградить **Медалью Международной ассоциации водородной энергетики (IAHE) (для справки: Президент МАВЭ является Почетный главный редактор ISJAEE, директор Института чистой энергии Университета Майами (США), академик, профессор Т. Н. Везироглу)**.

III. Всем членам авторского коллектива направить по одному экземпляру Юбилейного журнала «Альтернативная энергетика и экология» № 11, 2007.

IV. Вручить Юбилейный номер журнала «Альтернативная энергетика и экология» участникам НТС РФЯЦ-ВНИИЭФ, посвященного юбилею выдающегося ученого России академика РАН Юрия Алексеевича Трутнева.

V. Опубликовать Пресс-релиз с информацией о выполненной работе и награждении лауреатов в информационном пространстве Международной научно-образовательной и информационной системе «Водород» (посещаемость — около 1 млн. человек в год), а также в информационном пространстве дружественных международных и российских научно-информационных изданиях (на русском и на английском языках).



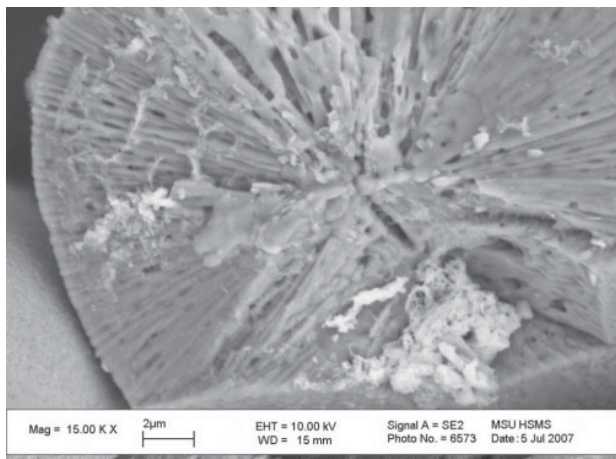
Председатель международного программного комитета WCAEE,
главный редактор Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»,
генеральный директор НТС «ТАТА»
А. Л. Гусев

ИНТЕРВЬЮ С ЛАУРАТОМ ГЛАВНОЙ ПРЕМИИ ИНСТИТУТА ВОДОРОДНОЙ ЭКОНОМИКИ – 2007 АНАСТАСИЕЙ ВАДИМОВНОЙ ГРИГОРЬЕВОЙ

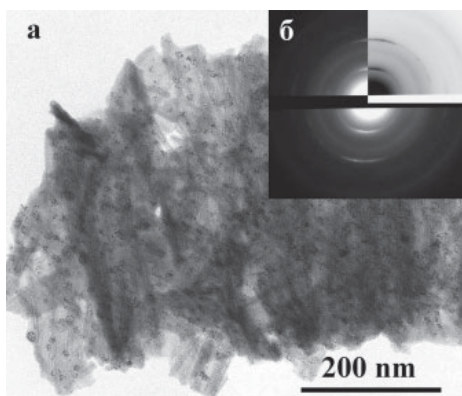
— В чем новизна вашей работы (методы исследования, результаты)?

В работе рассказывается о создании нового каталитически активного материала на основе наноструктурированного диоксида титана и наночастиц платины. Известно, что в наноразмерном состоянии металлическая платина наиболее активна каталитически.

Диоксид титана в нашем катализаторе выполняет двойную роль. Во-первых, это роль носителя для платиновых частиц. При повышении температуры в реакторе частицы начинают мигрировать по поверхности носителя, образуя агрегаты, формируя частицы более крупного размера. Это приводит к ухудшению свойств материала в процессе эксплуатации. Нанотрубки диоксида титана частично предотвращают это явление.



Общий вид нанокompозита (растровая электронная микроскопия)



Микрофотография (просвечивающая электронная микроскопия) композита нанотубулярной формы диоксида титана с 3–5 нм кластерами платины, доокисляющего монооксид углерода при комнатной температуре (с саморазогревом)

Вторая важная функция диоксида титана связана с его окислительными свойствами. Этот компонент помогает наночастицам платины доокислять («дожигать») угарный газ, тем самым защищая поверхность платины от отравления и продлевая срок службы катализатора.

— Каковы возможности применения вашего исследования?

Катализаторы дожигания угарного газа интересны, в первую очередь, как автомобильные катализаторы. Всем известно, что наряду с углекислым газом, выхлопные газы автомобилей содержат и долю угарного газа, который при попадании в легкие человека и животных способен связываться с гемоглобином и вызывать нарушение дыхания. Использование высокоак-



А. Б. Тарасов и А. В. Григорьева (ФНМ МГУ) с дипломами журнала «Альтернативная энергетика и экология»

тивных катализаторов (нейтрализаторов), активно окисляющих СО уже при 30–40 °С, поможет изменить экологическую обстановку в крупных городах в лучшую сторону.

Платиновые катализаторы активно применяются и в промышленности. Применение катализатора приведет здесь к экономии электроэнергии и снижению температур технологических процессов, что сделает производство более безопасным и экономичным.



Процедура награждения (асп. ФНМ МГУ А. Б. Григорьева и главный редактор журнала «Альтернативная энергетика и экология» А. Л. Гусев)



Обложка первого номера журнала «Альтернативная энергетика и экология» за 2008 г.

— С какими трудностями вы столкнулись в процессе исследования?

Основная трудность возникла при испытании каталитической активности образцов. Материал характеризуется очень высокой начальной активностью уже при температурах, близких к комнатным. При этом процесс протекает настолько экзотермично (с выделением большого количества тепла), что контролировать температуру в реакторе становилось невозможным. Сейчас мы пытаемся решить вопрос путем нанесения нашего высокоактивного катализатора на носитель. Этот шаг должен привести к снижению теплового эффекта, а также снизить себестоимость катализатора.

— Проводятся ли аналогичные исследования за рубежом?

Разработка двухкомпонентных катализаторов с использованием нанотехнологий является очень быстро развивающейся областью химии катализаторов. Катализаторы на основе диоксида титана в качестве носителя активно изучаются в настоящее время во всем мире. Наиболее популярна система «мезопористый диоксид титана – наночастицы золота». Такая привлекательность золота, вероятно, в первую очередь связана дешевизной этого элемента в сравнении с платиной. Однако довольно много публикаций, в которых рассматриваются каталитически-активные системы «диоксид титана – серебро» и «диоксид титана – платина» и другие. Металлическая платина пока остается материалом, незаменимым во многих технологических процессах.

Система «нанотрубки диоксида титана – платина» была впервые исследована нашей рабочей группой и на сегодняшний день аналогов неизвестно.

Отличие отечественных работ по данной тематике от исследований, проводимых в западных лабораториях, в том, что европейские лаборатории, специализирующиеся на разработке новых катализаторов, обычно заключают договор с компанией, производящей катализаторы в промышленном масштабе, такими как, например, BASF, Degussa, Haldor Topsoe и другие. В нашей стране ситуация пока другая, что, в целом, дает исследователям больше простора для творчества.

— Чем вы занимаетесь сейчас?

Сейчас мы занимаемся усовершенствованием разработки, о которой было рассказано в статье. Мы пытаемся снизить содержание платины в катализаторе, экспериментируем с образцами, нанесенными на носители, используемые в промышленности. Такие изменения должны сделать материал более удобным для эксплуатации и снизить его себестоимость.

— Как молодой специалист, в каком качестве Вы видите себя в будущем, в какой области хотели бы работать?

Как молодой специалист я надеюсь, что мое будущее будет связано с разработкой новых материалов, нужных и полезных людям. Очень надеюсь, что мои знания и навыки, полученные в Московском университете, будут востребованы и в дальнейшем.

*Научный обозреватель Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»
О. Б. Баклицкая-Каменева*





ИНФОРМАЦИЯ

INFORMATION

Международные научные конференции

International scientific conferences



ВТОРОЙ ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС «АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ» WCAEE · 2010

Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в подготовке и работе крупного научного форума — Второго Всемирного конгресса «Альтернативная энергетика и экология» (WCAEE–2010), посвященного памяти великого русского ученого Дмитрия Ивановича Менделеева (1834–1907 гг.).

Конгресс состоится **9–15 августа 2010 года** на комфортабельном четырехпалубном теплоходе по маршруту: Нижний Новгород – Углич – Нижний Новгород.

В рамках Конгресса будут проведены:



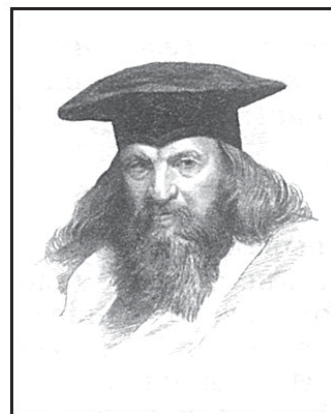
Четвертый Международный Симпозиум
«Безопасность и экономика водородного транспорта»
IFSSENT – 2010



Второй Международный Симпозиум
«Водородные сенсоры и рекомбинаторы»
ISHSR – 2010



Вторая Международная Конференция
«Водород и возобновляемые источники энергии»
ICHRSE – 2010



Тематика конгресса

- История альтернативной энергетики
- Водородная экономика
- Атомная энергетика
- Атомно-водородная энергетика
- Солнечная энергетика
- Энергия ветра
- Приливная энергетика
- Геотермальная энергетика
- Взрывная энергетика
- Экологические аспекты использования альтернативной энергетики
- Законодательная база альтернативной энергетики
- Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики
- Энергия биомассы
- Энергия водных потоков
- Углеродные наноструктуры
- Криогенные и пневматические транспортные средства
- Применение гелия и специальных материалов в транспортных средствах
- Водород для энергообеспечения зданий, сооружений, жилых домов
- Экономические аспекты альтернативной энергетики
- Термоградиентная энергетика
- Ледниковая энергетика
- Термоядерная энергетика
- Утилизация низкопотенциального тепла с помощью тепловых насосов
- Технологии комбинированного использования возобновляемых источников энергии
- Ювенальный водород

Планируется проведение:

- круглых столов по различным направлениям альтернативной энергетики и экологии;
- школы-семинара для молодых ученых;
- сессии Редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» с вручением наград, учрежденных Научно-техническим центром «ТАТА» и Международной Ассоциацией Водородной энергетики; организация выставок.

Главной задачей и основной целью WCAEE–2010 является консолидация усилий ученых по важным направлениям в решении проблем энергообеспечения и перехода к новым видам энергии, обеспечивающим энергетическую безопасность и устойчивое развитие мировой цивилизации.

В рамках Конгресса примут участие более 1000 ученых и инженеров, видных государственных деятелей, бизнесменов, юристов, церковных деятелей из более чем 50 стран мира.

Рабочие языки: русский, английский.

Форма предоставления: устные доклады (с использованием программы Power Point), постерные (стендовые).

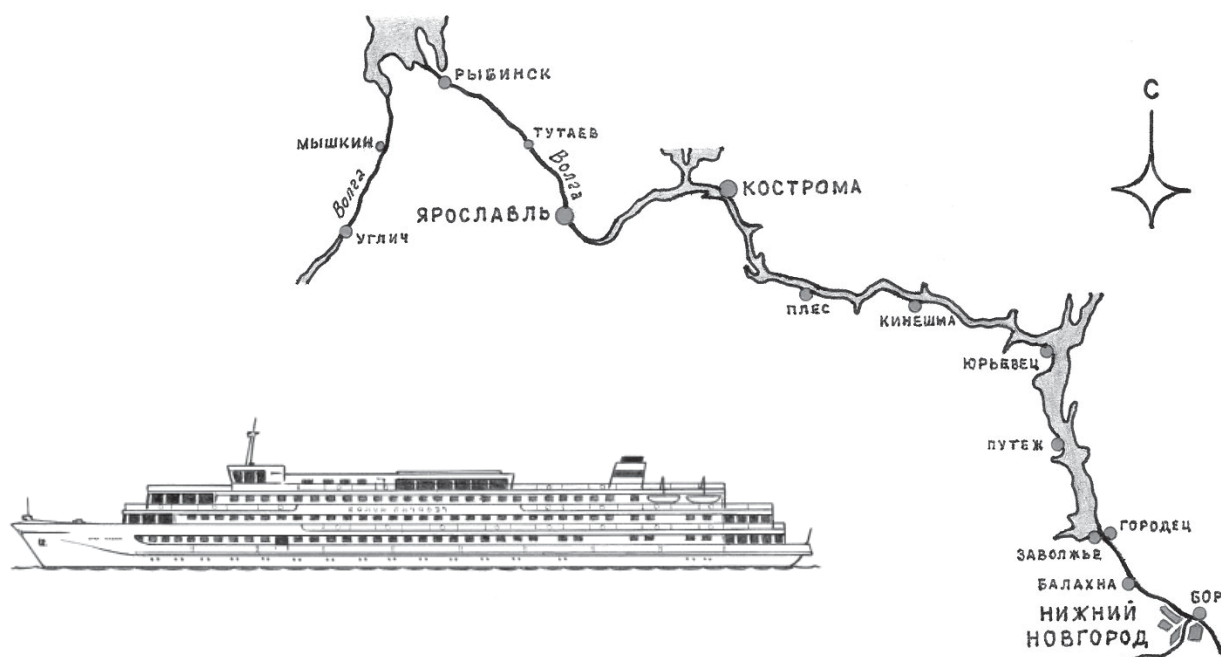
Большая научно-техническая программа Конгресса будет сопровождаться интересными культурно-развлекательными мероприятиями.

Участники Конгресса посетят с экскурсиями города Поволжья: Ярославль, Рыбинск, Углич, Мышкин, Кострому, Плёс.

Организаторами и партнерами WCAEE–2010 являются:

- Консорциум «Водород»;
- Научно-технический центр «ТАТА»;
- Институт водородной экономики.

Надеемся, уважаемые коллеги, на ваше активное участие в подготовке и работе Конгресса.



С уважением,
Председатель Организационного комитета WCAEE–2010,
генеральный директор НТЦ «ТАТА»,
главный редактор Международного научного журнала
«Альтернативная энергетика и экология»
А. Л. Гусев



Ни одно значительное событие русской истории не миновало волжской земли, по которой пройдет маршрут Второго Всемирного конгресса «Альтернативная энергетика и экология» WCAEE-2010: от Нижнего Новгорода до Углича. Здесь вырос Александр Невский, шли битвы с полчищами монголо-татар, здесь Петр I основал русский флот, здесь опробовалась градостроительная политика Екатерины II. Все это нашло зримое отражение в искусстве и архитектуре городов, входящих в «Золотое Кольцо России».



Кострома — основана князем Юрием Долгоруким в 1152 г.



Рыбинск — старинный волжский город, сердце Золотого кольца. Город помнит артели ловцов-рыбарей, бурлаков, караваны хлебных барж и первые пароходы-буксиры



Ярославль — древний и вечно молодой, подлинная жемчужина в ожерелье Золотого кольца, встречает свое тысячелетие



Мышкин — тихий уголок на Верхней Волге с самобытной культурой, памятниками деревянного зодчества



Тутаев — красивый город, расположенный на обоих берегах Волги



Углич — небольшой тихий старинный город, основан в 937 г. Яном Плесковичем, родственником Ольги Киевской

VIII

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ФОРУМ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ. ВЫСТАВОЧНЫЙ КОМПЛЕКС «ЛЕНЭКСПО». ПАВИЛЬОН №7

INTERNATIONAL ECOLOGICAL FORUM
LENEXPO EXHIBITIONAL CENTER. HALL №7. SAINT-PETERSBURG.



УПРАВЛЕНИЕ ОТХОДАМИ: ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ IV

международная промышленная выставка-ярмарка оборудования и технологий по сбору, переработке, транспортировке, рециклингу и обезвреживанию отходов производства и потребления

WASTE MANAGEMENT: TECHNOLOGIES AND EQUIPMENT IV

International Industrial Trade-Fair of means and services in the sphere of collection, processing, transportation, recycling and sterilization of industrial waste and consumption residue

ЭКОЛОГИЯ БОЛЬШОГО ГОРОДА XV

международная специализированная выставка оборудования, технологий и природоохранных услуг в сфере экологической и промышленной безопасности

ECOLOGY OF BIG CITY XV

International Specialized Exhibition of equipment, technologies and environmental services in the sphere of ecological and industrial safety

Генеральный информационный спонсор



журнал «Рециклинг отходов»

Официальные информационные спонсоры:



Оргкомитет Форума: т./ф. +7 (812) 321 2718, 321 2639

ecology@mail.lenexpo.ru eco-city@mail.lenexpo.ru www.ecology.lenexpo.ru



ISJAEE

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» №1 (57) 2008
© 2007 Научно-технический центр «ТАТА»

181

2008
January
February
March

CALENDAR OF CONFERENCES



1. 10th Biennial Trade Fair & Conference on Business & the Environment "Globe 2008". 12.03.2008–14.03.2008. Canada, Vancouver.
<http://www.globe2008.ca>

2. NHA Annual Hydrogen Conference. 30.03.2008–04.04.2008. USA, Sacramento.
<http://www.hydrogenconference.org/index.asp>

3. 2008 Hybrid Vehicle Technologies Symposium. 13.02.2008–14.02.2008. USA, San-Diego.
http://www.sae.org/events/sales/sponsopps/HybridVehicle08_sponsoropps.pdf

4. POWER-GEN Renewable Energy & Fuels 2008. 19.02.2008–21.02.2008. USA, Las Vegas.
<http://pgre08.events.pennnet.com/fl/index.cfm>

5. 32nd International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites. 27.01.2008–01.02.2008. USA, Daytona Beach.
<http://www.ceramics.org/meetings/daytona2008>

6. Materials Innovations in an Emerging Hydrogen Economy. 24.02.2008–27.02.2008. USA, Cocoa Beach.
<http://www.ceramics.org/hydrogen2008>

7. Washington International Renewable Energy Conference 2008. 04.03.2008–06.03.2008. USA, Washington D. C.
<http://www.wirec2008.gov>

8. Washington International Renewable Energy Conference. 01.03.2008–07.03.2008. USA, Washington D. C.
<http://www.acore.org>

9. The Marine Science and Ocean Technology event. 11.03.2008–13.03.2008. Great Britain, London.
<http://www.oceanologyinternational.com>

10. European Wind Energy Conference & Exhibition. 31.03.2008–03.04.2008. Belgium, Brussel.
<http://www.ewec2008.info>

11. World Biofuels Markets Congress. 12.03.2008–14.03.2008. Belgium, Brussel.
<http://www.greenpowerconferences.com/biofuelsmarkets/index.html>

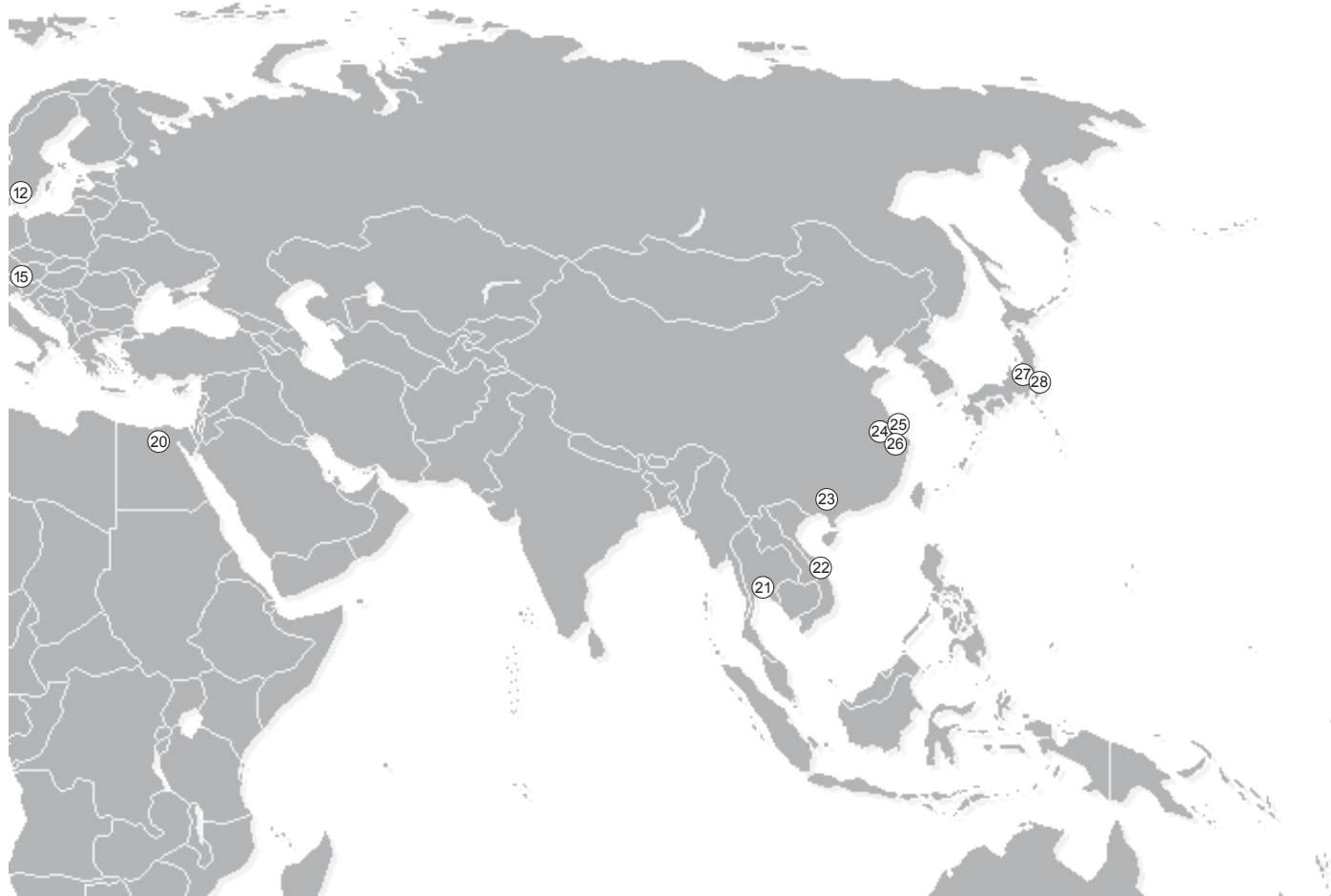
12. Nordic Biogas Conference 2008. 05.03.2008–07.03.2008. Sweden, Malmo.
<http://www.sgc.se/nordicbiogas>

13. 9th Annual Meeting "The European Fuel Conference". 11.03.2008–13.03.2008. France, Paris.
<http://www.wraconferences.com/EFC9/EFC9overview.html>

14. 6th European Motor Biofuels Forum. 09.01.2008–10.01.2008. The Netherlands, Rotterdam.
<http://www.europoint-bv.com/events/?biofuels2008>

INTERNATIONAL SCIENTIFIC FOR ALTERNATIVE ENERGY

© SCIENTIFIC TECHNICAL CENTRE "TATA"



15. Central European Biomass Conference 2008.
16.01.2008–19.01.2008. Austria, Graz.
<http://www.biomasseverband.at/biomasse?cid=27268>

16. 23rd Photovoltaic Symposium. 05.03.2008–07.03.2008.
Germany, Bad Staffelstein.
<http://www.otti.de>

17. Expoenergetica 2008 Fair. 25.02.2008–27.02.2008. Spain, Valencia.
<http://www.expoenergetica.com>

18. International Conference and Exhibition on Ecologic Vehicles and Renewable Energies (EVER'08). 27.03.2008–30.03.2008. Monaco.
<http://www.ever-monaco.com/accueil.htm>

19. Bioenergy World, Europe 2008. 07.02.2008–10.02.2008. Italy, Verona.
<http://www.bioenergy-world.com/europe/2008>

20. International Conference on Molecular/Nano-Photochemistry, Photocatalysis and Solar Energy Conversion Solar '08.
24.02.2008–28.02.2008. Egypt, Cairo.
<http://www.photoenergy.org/Welcome.html>

21. SAMPE Asia 2008. 11.02.2008–13.02.2008. Thailand, Bangkok.
<http://www.sampe.org/events/2008ASIA.aspx>

22. Water Resources and Renewable Energy Development in Asia.
10.03.2008–11.03.2008. Vietnam, Danang.
<http://www.cig.ensmp.fr/~iahs/conferences/2008Danang.pdf>

23. Solar Silicon and PV Production Equipment Conference.
15.01.2008–16.01.2008. China, Shenzhen.
<http://www.solarbuzz.com/InfoCenterUpcoming.htm>

24. 2008 China Hydrogen Energy & Fuel Cell Exhibition.
31.03.2008–02.04.2008. China, Shanghai.
<http://www.asne.cc>

25. Asia Solar Energy PV Exhibition and Forum.
05.03.2008–07.03.2008. China, Shanghai.
<http://www.asiasolarexpo.com>

26. 4th China International Solar PV Exhibition (4th CSPE 2008).
31.03.2008–02.04.2008. China, Shanghai.
<http://www.ch-solar.com>

27. 4th International Hydrogen and Fuel Cell Expo 2008.
27.02.2008–29.02.2008. Japan, Tokyo. Shanghai.
<http://www.fcexpo.jp/english>

28. 1st International Photovoltaic Power Generation Expo.
27.02.2008–29.02.2008. Japan, Tokyo.
<http://www.pvexpo.jp/english>





ПРИГЛАШАЕМ ПРИОБРЕСТИ ПОЛНЫЙ КОМПЛЕКТ — 70 ТОМОВ

МЕЖДУНАРОДНОГО НАУЧНОГО ЖУРНАЛА «АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ»

Объем комплекта — около семи тысяч страниц, содержит 1100 научных оригинальных статей, научных обзоров и микрообзоров по водородной энергетике, солнечной энергетике, атомно-водородной энергетике, ветроэнергетике, экологии и альтернативной энергетике в целом.

Объем последних номеров журнала составляет 220–275 листов формата А4.

Стоимость комплекта: для российских подписчиков — 50 тыс. рублей (с учетом пересылки), для подписчиков из Дальнего Зарубежья — 1600 евро (2000 долл.) (с учетом пересылки), для подписчиков из Ближнего зарубежья — 53 тыс. рублей (с учетом пересылки). Отправка 57 томов сразу же после оплаты.



Контакты

Генеральный директор — Гусев А. Л.
Почтовый адрес:
607183, Россия, Нижегородская обл.,
Саров, а/я 683
Тел.: 8 (83130) 91846
Факс: 8 (83130) 63107
Моб. тел.: +7-961-63-99-126
E-mail: gusev@hydrogen.ru
http://isjaee.hydrogen.ru/files/ive/IVE_index.htm

Реквизиты

ООО «Институт водородной экономики»
ИНН 5254032750 КПП 525401001
Адрес: 607188, Нижегородская обл.
г. Саров, ул. Московская, 29
Р/с: 40702810042410000493
Саровское ОСБ № 7695 г. Саров
ОГРН 10227700132195 от 21.08.2002 г.
Банк плательщика/получателя: «Волго-Вятский
банк Сбербанка РФ» г. Нижний Новгород
БИК 042202603 К/с: 30101810900000000603
ОКПО 94872315 ОКВД 73.1, 80.42

**ПОДПИСКА НА МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
«АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ» НА САЙТЕ**

http://isjaee.hydrogen.ru

Уважаемые читатели!

В ноябре 2007 г. на сайте Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» <http://isjaee.hydrogen.ru> начала работу система подписки/приобретения журнала.

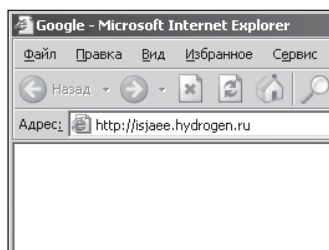
Теперь в любое время суток, находясь в любой точке Земного шара, имея компьютер, подключенный к Всемирной сети Интернет, можно не затрудняясь оформить подписку или приобрести любые уже вышедшие номера Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» начиная с 2000 г. Для этого необходимо проделать ряд простых операций (см. ниже).

При приобретении уже вышедших номеров заказ начнет обрабатываться немедленно, и в течение одной-двух недель (зависит от размера заказа) заказанные номера будут высланы на указанный адрес.

При подписке на будущие журналы будут высылаться на указанный адрес по мере выхода очередных номеров.

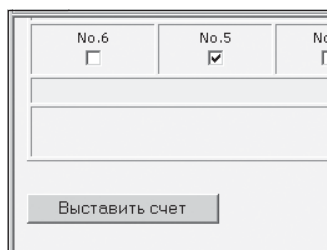
ВНИМАНИЕ! В стоимость включены все почтовые расходы.

ПОДПИСКА ДЛЯ ЮРИДИЧЕСКИХ ЛИЦ



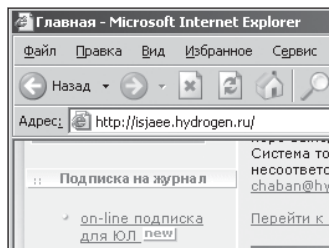
ШАГ 1

В браузере (Internet Explorer, Netscape Navigator и др.) вводим адрес сайта Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» <http://isjaee.hydrogen.ru> и ждем загрузки главной страницы.



ШАГ 3

Внимательно заполняем поля формы, галочками отмечаем номера журналов. Проверяем введенную информацию и в самом низу нажимаем кнопку «**Выставить счет**». Ждем появления окна «**Счет на подписку**».



ШАГ 2

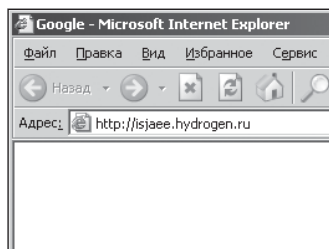
На главной странице в левом столбике в середине находим раздел «Подписка на журнал» и выбираем пункт «**on-line подписка для ЮЛ**». Ждем загрузки страницы с формой для заполнения информации о заказчике.



ШАГ 4

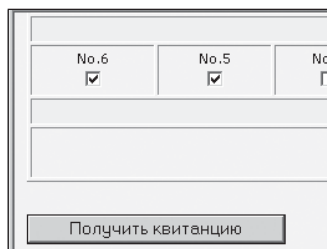
После появления окна со счетом в главном меню выбираем «**Файл**», затем «**Печать**». Одновременно с получением счета, в редакцию отправляются сообщения с информацией, введенной в полях формы. Осталось оплатить по распечатанному счету...

ПОДПИСКА ДЛЯ ФИЗИЧЕСКИХ ЛИЦ



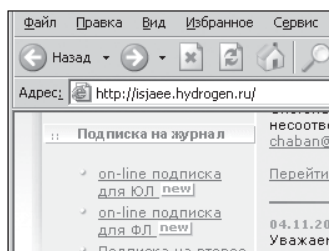
ШАГ 1

В браузере (Internet Explorer, Netscape Navigator и др.) вводим адрес сайта Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» <http://isjaee.hydrogen.ru> и ждем загрузки главной страницы.



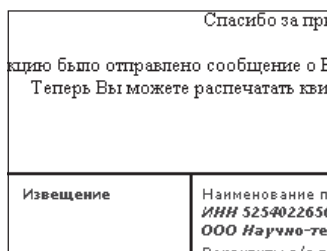
ШАГ 3

Внимательно заполняем все поля формы, галочками отмечаем номера журналов. Проверяем введенную информацию и в самом низу нажимаем кнопку «**Получить квитанцию**». Ждем появления окна «**Бланк оплаты**».



ШАГ 2

На главной странице в левом столбике в середине находим раздел «Подписка на журнал» и выбираем пункт «**on-line подписка для ФЛ**». Ждем загрузки страницы с формой для заполнения информации о физ. лице.



ШАГ 4

После появления окна с квитанцией в главном меню выбираем «**Файл**», затем «**Печать**». Одновременно с получением квитанции, в редакцию отправляются сообщения с информацией, введенной в полях формы. Оплатить квитанцию можно в любом отделении банка. После того, как на счет редакции поступят денежные средства, заказ начнет обрабатываться.



SCIENTIFIC TECHNICAL CENTRE "TATA"

STC "TATA" was founded in 1999 and has been successfully functioning. The main areas of activity:

- Elaboration of science and technical projects in the area of alternative energy
- Creation of advanced technology products and science intensive products
- Educational, publishing and information activities

- ❖ Fundamental researches
- ❖ Research and development
- ❖ Testing (experiments)

I. Scientific and technical activities

1. Energy systems and hydrogen energy objects

- Stationary and onboard hydrogen generation systems
- Stationary and onboard hydrogen storage and transport systems
- Safety providing systems, recombiners, sensory systems
- Gas analysis systems
- Methods and devices for hydrogen leak detection
- Membranes, gas separation systems, purification systems
- Energy recuperation systems
- Transport vehicles on alternative fuel

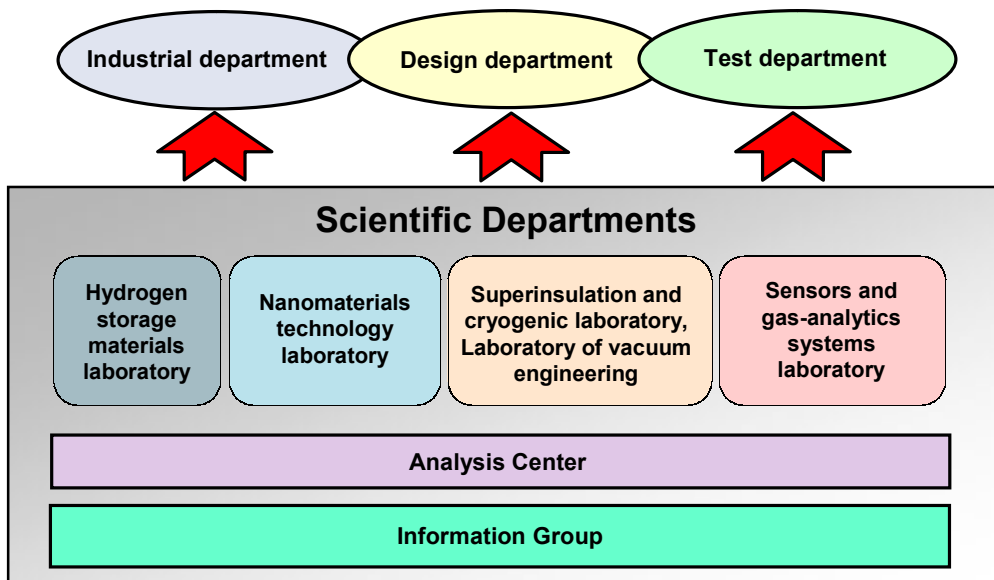
2. Science of materials

- Hydrogenation and research of structural materials systems
- Nanocomposites
- Nanomaterials (carbon and metal nanotubes, fullerenes and others)

3. Information analytical activity

- Expert activity
- Patents and licensing activity (35 RF patents)
- Publication of scientific books and journals
- Organization of international conferences
- Organization of web-sites in Internet

II. Structure



III. Staff

- ❖ **35 regular employee** (5 physicists, 7 chemists, 3 designers, 2 engineers-researchers, 1 economist, 1 engineer by calculations, 3 engineers on service of devices, 1 engineer on preparation of patents, 2 translators, 1 electrician, 1 engineer on electronics, 1 engineer on service of a computer network, 1 mechanic, 1 engineer-programmer and other).
- ❖ **more than 200 people engaged**

Employees and office



IV. Cooperation

Russian Partners: RFNC-VNIIEF, Federal Agency for Nuclear Energy (Rosatom), National Innovation Company "New Energy Projects", Russian Research Centre "Kurchatov Institute", National Association for Hydrogen Energy and many others.

CIS Partners: Donetsk State University (Ukraine), Erevan State University (Armenia), Institute of Nuclear Physics of NAS (Uzbekistan), Khar'kov Physical Technical Institute (Ukraine) and others.

Foreign Partners: UNIDO-ICHET (Turkey), University of Miami, Clean Energy Research Institute (USA), University of Central Florida (USA), Istanbul Technical University (Turkey), Israel Research Center Polymate (Israel), MathTech, Inc. (USA) and others.

V. Finished and in progress projects

- ❖ Conceptual project "Membranes for gas mixtures separation".
- ❖ Conceptual project "Gas separation and purification systems".
- ❖ International Conceptual project "Membranes for fuel cells".
- ❖ Conceptual project "Floating nuclear power plants for alternative energy production for poor regions of Russia".
- ❖ Conceptual project "Production of large quantity of hydrogen at atomic-hydrogen cycle".
- ❖ Conceptual project "Power supply system based on fuel cells with wind turbine and hydrogen production system".
- ❖ Conceptual project "Choice and analytical studies of conceptual $V(N_2-H_2)$ hybrid nitrogen-hydrogen vehicle designs compared to the prototype FCV fuel cell vehicle".
- ❖ Federal program Project No. 02.513.11.3205 "Development of scalable methods and complex research of nanostructured oxide whiskers and nanotubes as novel catalytic active materials".
- ❖ International Scientific Technical Centre project No.1580 "Development and study of detectors for hydrogen detection and registration".
- ❖ International Conceptual project "Storage and transportation of hydrogen motor transport".





ТЕЧЕЙСКАТЕЛИ И ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И ВОДОРОДНЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

Серия «ПОСЕЙДОН» (2005–2007 гг.)



**Контроль
при получении,
хранении,
транспортировании
и применении
водорода**

Наименование	Диапазон измерения, ppm	Стадии создания опытного образца			Ориентировочная стоимость опытного образца, руб
		НИР	Проект.	Изготовл.	
ПОСЕЙДОН-1 Для измерения концентрации водорода на транспортном средстве	30...30000			<input checked="" type="checkbox"/>	10000
ПОСЕЙДОН-2 Для измерения концентрации водорода на транспортном средстве	2500...30000			<input checked="" type="checkbox"/>	15000
ПОСЕЙДОН-3 Лабораторный переносной	10...30000			<input checked="" type="checkbox"/>	27000
ПОСЕЙДОН-4 Индикатор течи водорода	до 30000		<input checked="" type="checkbox"/>		15000
ПОСЕЙДОН-5 Для измерения микротечи водорода	0,1...10	<input checked="" type="checkbox"/>			65000
ПОСЕЙДОН-6 Переносной со встроенным аккумулятором	10...30000			<input checked="" type="checkbox"/>	75000
ПОСЕЙДОН-7 Переносной с дистанционной передачей данных и записью информации	10...30000		<input checked="" type="checkbox"/>		80000

Научно-технический центр «ТАТА»

а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, 607183, Россия

Тел.: +7 (83130) 97472, тел./факс: +7 (83130) 63107, e-mail: gusev@hydrogen.ru; http://www.hydrogen.ru



ТЕЧЕЙСКАТЕЛЬ ВОДОРОДА «ПОСЕЙДОН-6»



Течеискатель водорода «Посейдон-6» предназначен для измерения уровня концентрации водорода на предприятиях, деятельность которых связана с его получением, хранением, транспортированием и использованием.

Течеискатель выполнен в переносном варианте с питанием от встроенного аккумулятора или от внешней сети.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазоны измерения концентрации водорода, ppm	10...100, 100...1000, 1000...10000, 10000...30000
Сенсор водорода	Figaro TGS-821
Питание, В:	
— от аккумуляторной батареи «Casil» CA1213,	12
— от внешней сети	220
Индикация	светодиодная и звуковая
Условия эксплуатации:	
— температура окр. среды, °С	-10...+40
— относительная влажность, %	до 95
Габаритные размеры (без щупа), мм	175×165×70
Вес (с аккумуляторной батареей), кг	1,85

Научно-технический центр «ТАТА»

а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, 607183, Россия
Тел.: +7 (83130) 97472, тел./факс: +7 (83130) 63107
E-mail: gusev@hydrogen.ru; <http://www.hydrogen.ru>



Научно-технический центр «ГраНаТ» — первая в России компания, производящая углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна в промышленных объемах.

Основные продукты:

- углеродные нанотрубки различного диаметра;
- углеродные нановолокна;
- нанопорошки оксидов металлов;
- катализаторы пиролитического синтеза нанотрубок и нановолокон.

“НТЦ «ГраНаТ»” разработана и введена в эксплуатацию в IV квартале 2007 г. пилотная установка синтеза углеродных наноматериалов с производительностью до 200 г/ч. Основные технологические процессы запатентованы и патентуются.

Углеродные нанотрубки

- тонкие многослойные углеродные нанотрубки;
- многослойные нанотрубки.

Типичные образцы т-МУНТ содержат нанотрубки длиной 0,2–10 мкм, диаметром 1,0–7,0 нм с числом графеновых слоев от 1 до 5.

Удельная поверхность — 400–800 м²/г. Содержание в продукте примесей металлов находится в пределах 2–5 масс. %, примесей нетрубчатых форм углерода не превышает 5 мас. %.

Область применения и назначение:

- создание композитов и макроволокон на полимерной основе;
- электродов и газопроводящих мембран топливных элементов;
- электродов литий-ионных химических источников тока и суперконденсаторов.

Углеродные нановолокна имеют диаметр 20–60 нм и длину от долей микрона до нескольких микрон, содержат внутреннюю полость с перегородками, состоят из вложенных друг в друга искаженных конусов с графеновыми (сетки, подобные слоям в графите) стенками.

Плотность ~2 г/см³, удельная поверхность ~100 м²/г, проводят электрический ток.

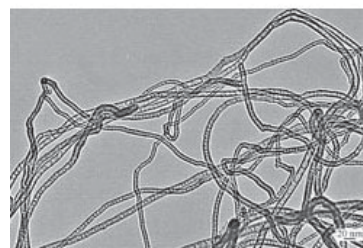
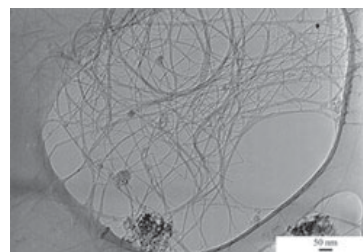
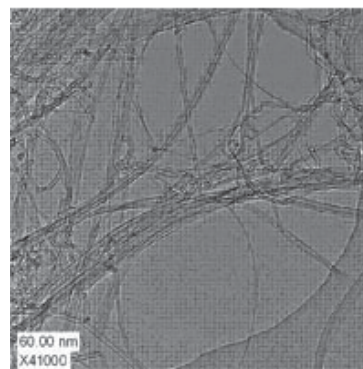
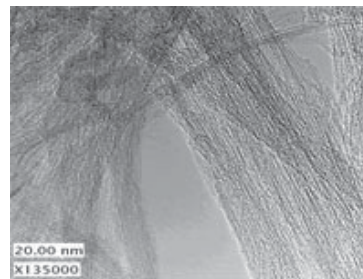
Содержат ~2 % золы и могут быть очищены до зольности менее 0,5 масс. %.

Область применения и назначение:

- создание композитов на основе промышленных полимерных материалов (электропроводные композиты, композиты для защиты от электромагнитных излучений, ударопрочные композиты);
- заменители графита в токосъемниках, щетках электродвигателей и др. изделиях;
- электроды литий-ионных химических источников тока, электроды суперконденсаторов;
- электроды топливных элементов;
- в виде нанобумаги — фильтры для агрессивных сред;
- в виде коллоидных растворов — ограничители лазерного излучения.

Нанопорошки оксидов металлов:

MgO, ZrO₂, Co_{0,1}Mg_{0,9}O, Co_{0,2}Mg_{0,8}O и др.



Контактная информация

E-mail: info@granattube.com

<http://granattube.com>



Уважаемые коллеги!

Тепло и сердечно поздравляю Вас с наступающим 2008 годом!

Для каждого из нас этот праздник — особое торжество. Именно в этот день, нас, таких разных, объединяют надежды на лучшее и добрые перемены. Поэтому пускай все хорошее, что радовало Вас в уходящем году, непременно найдет свое продолжение в году наступающем.

Именно в преддверии новогодних праздников отчетливей становится понимание того, что полноценная и счастливая жизнь во многом зависит от взаимопонимания с родными и близкими людьми, от общего доброго и тактичного отношения друг к другу. Хочется пожелать Вам, чтобы жизнь была связана не только с решением повседневных проблем, а была бы наполнена любовью и заботой друг о друге.

Пусть Новый год подарит Вам благополучие, исполнение заветной мечты, укрепит веру в будущее. Желаю Вам доброго здоровья, семейного тепла, взаимопонимания и любви, успехов в решении Ваших проблем, оптимизма и веры в торжество добра, света и справедливости!

С искренним уважением,

начальник пресс-службы
Национальной инновационной компании
«Новые энергетические проекты»
В. Погребенков

ВНИМАНИЕ — КОНКУРСЫ!

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ТРАНСПОРТ»

ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНКУРСА

Безопасность водородной энергетики

- Рекомбинаторы водорода
- Системы обдува инертными газами
- Безопасность эксплуатации криогенных систем
- Технологии безопасного использования водорода на борту транспортных средств

Газоаналитические системы и сенсоры водорода

- Сенсоры водорода
- Перспективные сенсорные материалы для детектирования водорода
- Стенды для испытаний сенсоров водорода

Хранение водорода

- В углеродных наносистемах
- В инкапсулированном газообразном состоянии в микросферах, пенометаллах, цеолитах
- В газообразном состоянии под давлением
- В криогенном жидком состоянии в стационарных хранилищах, на борту транспортных средств (оборудование для хранения: криогенные емкости, трубопроводы, арматура; криогенно-вакуумные системы, газификаторы. Теплоизоляционные системы: суперизоляция, вакуумно-порошковая теплоизоляция. Вопросы повышения эффективности и надежности теплоизоляции. Контрольно-измерительная аппаратура. Вопросы герметичности криовакуумных объектов).
- В химически связанном состоянии в жидких средах
- В твердофазном связанном состоянии в интерметаллидах
- В адсорбированном состоянии на криоадсорбентах
- В комбинированных системах

Методы получения водорода

- Электролиз
- Термохимическое разложение воды
- Разложение аммиака
- Каталитическая конверсия (риформинг) газообразных и жидких углеводородов
- Неполное окисление углеводородов
- Высокотемпературный метод
- Гидраты

Транспортирование водорода

- Транспортирование жидких криогенных продуктов по трубопроводам. Охлаждение магистралей криогенных систем

- Неустановившиеся процессы в криогенных системах

Конструкционные материалы

- Водород в металлах и сплавах
- Газары
- Новые конструкционные материалы для объектов альтернативной энергетики
- Водородостойкие конструкционные стали
- Электроды для термовакuumных процессов
- Нейтронно-структурный анализ

Транспортные средства на водородном топливе

- Космическая техника (ракеты-носители и ракетные двигатели, электрохимические генераторы), авиация, подводные лодки, автомобили, железнодорожный транспорт, мотоциклы, мотороллеры, водный транспорт, сельскохозяйственная техника, легковые автомобили представительского класса, военная техника, спортивные средства и т. д.

Термодинамический анализ и энергетика получения водорода

- Экономика водородной энергетики
- Технико-экономическая эффективность процессов хранения, транспортировки и использования водорода

Топливные элементы

- Топливные элементы с твердополимерным электролитом
- Твердоокисные высокотемпературные топливные элементы
- Расплавные карбонатные топливные элементы
- Топливные элементы с предварительной обработкой водородсодержащего топлива
- Применение топливных элементов в бытовой и компьютерной технике
- Устройства питания на топливных элементах с конверсией метанола в водород
- Мембраны для топливных элементов
- Водородные миниэлектростанции на базе топливных элементов
- Методы получения синтез-газа

Водородные автозаправочные станции

Водород для энергообеспечения зданий, сооружений, жилых домов

ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 1 января 2007 г. до 1 марта 2008 г. (продлен). Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс «Водородная энергетика и транспорт»») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

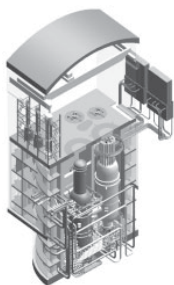
- диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«АТОМНАЯ ЭНЕРГЕТИКА»

ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНКУРСА



Атомно-водородная энергетика

- Высокотемпературные газовые реакторы (ВТГР) для производства водорода высокотемпературными ($T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) методами
- Быстрые реакторы с натриевым охлаждением (БН) для получения среднетемпературного тепла ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), производства синтетического газа и водорода
- Быстрые реакторы со свинцовым охлаждением (БРЕСТ) как реакторы следующего поколения для получения высокотемпературного тепла ($T > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Атомная энергетика для транспортных средств

- Радионуклидные источники тепла
- Радионуклидные термоэлектрические генераторы

ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 1 января 2007 г. до 31 марта 2008 г. (продлен). Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс «Атомная энергетика»») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

- медаль Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»

объявляет конкурс, посвященный 100-летию академика Г. К. Борескова

«КАТАЛИЗ В АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ»

ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНКУРСА

- Каталитические методы синтеза альтернативного топлива (реакции «Фишера-Тропша» и пр.)
- Катализ в совмещенных схемах «производство энергии и получение полезных продуктов из природного газа»
- Катализ в генерации рабочего тела в газотурбинных установках как эффективная альтернатива факельному методу генерации
- Катализ в топливных элементах
- Катализ в процессах получения синтез-газа и водорода

- Каталитические методы очистки водорода
- Катализ в очистке промышленных газовых выбросов от энергетических систем
- Катализ в системах очистки технических вод
- Фотокаталитические и электрокаталитические методы получения водорода
- Разработка и исследование свойств материалов для формирования каталитических слоев в топливных элементах
- О механизмах каталитического действия. Влияние природы металлов и степени их окисления на каталитическую активность
- Наноконпозиты для применения в качестве катализаторов. Влияние размерного фактора на каталитическую активность
- Альтернативные катализаторы без применения платины

- Проблемы отравления катализаторов
- Носители катализаторов: дизайн, синтез, свойства
- Каталитические слои для топливных элементов в планарном исполнении
- Золь-гель метод для получения катализаторов и носителей катализаторов
- Современные подходы к прогнозированию каталитического действия
- Механизмы гетерогенного и гомогенного катализа на молекулярном уровне
- Квантовая химия и молекулярная динамика в катализе
- Дизайн гомогенных и гетерогенных катализаторов
- Нетрадиционные области применения катализа
- Катализ для защиты окружающей среды
- Разработка каталитических процессов и реакторов

ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 1 февраля 2007 г. до 31 марта 2008 г. (продлен). Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс “Катализ в альтернативной энергетике”») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

- кубок Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- медаль Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- денежная премия (1-я премия – 10 000 рублей, 2-я премия — 7 000 рублей, 3-я премия — 5 000 рублей) и диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»
объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«ГЕОТЕРМАЛЬНАЯ ЭНЕРГЕТИКА»

ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНКУРСА

- Фундаментальные исследования в области геотермальной энергетики
- Основные проблемы освоения геотермальной энергии. Проблемы освоения низкопотенциальных, среднетенциальных, высокопотенциальных источников геотермальной энергии
- Роль моделирования и мониторинга при освоении геотермальной энергии. Оценка геотермального резервуара
- Роль законодательной базы в развитии геотермальной энергетики
- Роль инвестиций в развитии геотермальной энергетики



– Эффективность и надежность геотермальных тепловых и электрических станций. Основные направления по повышению эффективности геотермальных тепловых и электрических станций

– Геотермальные установки: модульные геотермальные электростанции, сепараторы, расширители

и сепараторы-паросборники для геотермальных электростанций, модульные геотермальные тепловые станции, геотермальные турбоустановки

– Геотермальные ресурсы стран мира и перспективы их освоения

ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 31 марта 2007 г. до 31 марта 2008 г. (продлен). Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс “Геотермальная энергетика”») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;

годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;

полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;

номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«ИСТОРИЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ»

ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНКУРСА

I этап (с 1766 до 1800 года). «История открытия водорода и исследования его физико-химических свойств».

1. Открытие водорода английским ученым Г. Кавендишем.

2. Продолжение исследований химических свойств водорода российским ученым М. В. Ломоносовым.

3. Исследования водорода, выполненные Парацельсом, Бойлем, Лемери, Лавуазье и другими учеными.

4. Первый полет пилотируемого воздушного шара, наполненного водородом, в Париже 1 декабря 1783 г., выполненный Жаком Шарлем и его помощником М.-Н. Робером.

II этап (с 1800 до 1974 года). «История внедрения водорода в технических устройствах и дальнейших исследований физико-химических свойств».

1. Первый патент на двигатель, работающий на смеси водорода и кислорода, выданный в Англии в 1841 году.

2. 1860 г. Создание первого двигателя внутреннего сгорания на светильном газе бельгийским инженером Э. Ленуаром.

3. 1866 г. Создание эффективного газового двигателя на светильном газе германскими инженерами Э. Лангеном и Н. Отто.

4. 1876 г. Создание четырехтактного двигателя внутреннего сгорания (прототип современного ДВС) германским инженером Н. Отто.

5. Идея создания первого воздушного шара, заполняемого продуктами горения, принадлежащая русскому дьяку Крякутному в 1631 г.

6. Первые аэростаты, дирижабли на водороде. Полеты и катастрофа самого большого водородного дирижабля «Гинденбург». Синдром «Гинденбурга».

7. Первый водородный автомобильный транспорт.

8. Открытие изотопов водорода и исследование их свойств Юри, Брекуэддом и Мэрфи.

9. Массовое применение автомобильных лебедок для изменения высоты аэростатов заграждения в годы Второй мировой войны (воплощение идеи младшего техника-лейтенанта Б. И. Шелища).

10. Создание Международной ассоциации водородной энергетики профессором Т. Н. Везироглу. Проведение первой Международной конференции по водородной энергетике в 1974 году в Майами профессором Т. Н. Везироглу.

III этап (с 1974 года по настоящее время). «История массового внедрения водородной энергетики во все сферы народного хозяйства».

1. Организация цикла семинаров и школы-семинара по получению и применению водорода профессором В. А. Гольцовым, академиком В. А. Легасовым.

2. Разработка концепции атомно-водородной энергетики академиком В. А. Легасовым.

3. Применение синтез-газа в автомобильном транспорте.

4. Первый пассажирский самолет на водороде ТУ-155.



5. Первые водородные ракетно-космические комплексы США и России: ракетоноситель тяжелого класса «Сатурн-5» и ракетоноситель супертяжелого класса «Энергия».

6. Первый после перестройки в России Международный семинар по безопасности и экономике водородного транспорта IFFSENT-2000.

7. Начало единичного и мелко-серийного производства автотранспорта.

8. Применение водорода в качестве топлива в подводном и надводном флоте.

9. Разработки в области создания водородного локомотива.

10. Создание бытовых энергоустановок на топливных элементах.

11. Создание крупных энергоустановок на топливных элементах для промышленного применения.



ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 31 марта 2007 г. до 31 марта 2008 г. (продлен). Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс «История водородной энергетики»») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

- кубок Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- медаль Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- денежная премия (1-я премия — 10 000 рублей, 2-я премия — 7 000 рублей, 3-я премия — 5 000 рублей) и диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«ВОДОРОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ МЧС»

ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНКУРСА

1. Транспортные средства на водороде и на альтернативных энергоносителях с водородным конвертером.

2. Специальная одежда с встроенными термохимическими подогревателями на водороде. Специальное снаряжение спасателя с поисковыми приборами, средствами связи, средствами контроля за радиоактивными и химическими источниками, функционирующими на водородных топливных элементах.

3. Устройства для хранения и приготовления пищи с энергоустановками на водороде.

4. Операционные мобильные клиники с энергообеспечением на основе топливных элементов. Оборудование для операционных в самолетах, поездах и пр. транспорте.

5. Мобильные подводные устройства для вскрытия ледяного панциря подо льдом. Технологии по вскрытию мощных ледовых покрытий.

6. Вопросы надежности и безопасности применения водородных технологий в МЧС.

7. Водородные пожарные автомобили и технологии для тушения пожаров.

8. Сенсорика. Детекторы водорода и детекторы на водород-метановые смеси. Переносные течеискатели для контроля герметичности замкнутых объектов под давлением рабочего газа с контрольным газом — водородом.

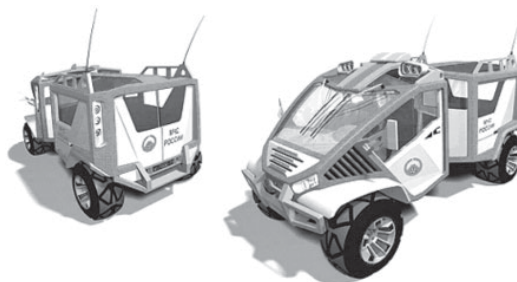
9. Водородные рекомбинаторы. Огне-взрывопреградители. Устройство для смещения границ взры-

воопасного состояния атмосферы в шахтах, замкнутых объемах, туннелях и каналах.

10. Мобильные энергогенерирующие комплексы на основе альтернативных энергоносителей с водородным конвертором и топливным элементом («всеядные» энергоустановки). Крупные морозильные камеры с гарантированным бесперебойным электроснабжением на основе топливных элементов.

11. Малогабаритные водородные приводы – домкраты для подъема крупных строительных конструкций. Водородные роботизированные приводы – манипуляторы для бережного перемещения пострадавшего с места аварии и во время транспортировки и лечения с персональной системой управления, работающей по команде пострадавшего. Малогабаритные инструменты с электроприводом от водородной энергоустановки. Миниатюрные сварочные аппараты и резаки на кислород-водородной смеси для разделки металлоконструкций.

12. Суперлегкие конструкционные материалы для объектов МЧС на основе газаров — вспененных водородом металлов, обладающих повышенными механическими свойствами.



ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 31 марта 2007 г. до 31 марта 2008 г. (продлен). Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс “Водородные технологии для МЧС”») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

- кубок Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- медаль Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- денежная премия (1-я премия — 10 000 рублей, 2-я премия — 7 000 рублей, 3-я премия — 5 000 рублей) и диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«ТРАНСПОРТНЫЕ СРЕДСТВА НА МАГНИТНОЙ ПОДУШКЕ»

ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 1 августа 2007 г. до 31 марта 2008 г. Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс “Транспортные средства на магнитной подушке”») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.



ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

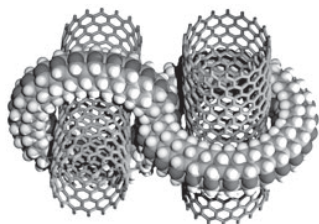
- кубок Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- медаль Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- денежная премия (1-я премия — 10 000 рублей, 2-я премия — 7 000 рублей, 3-я премия — 5 000 рублей) и диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И ЭКОЛОГИИ»

ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНКУРСА



1. Наносистемы: синтез, свойства, применение.
2. Фуллерены и их производные в сенсорике, солнечных батареях, электрохимических применениях.
3. Компьютерное моделирование синтеза наноматериалов с заданными свойствами.
4. Углеродные наноструктуры для топливных элементов и химических источников тока.
5. Углеродные наноструктуры для хранения водорода.

ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 1 августа 2007 г. до 31 марта 2008 г. Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс «Наноструктуры для альтернативной энергетики»») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

- кубок Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- медаль Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- денежная премия (1-я премия — 10 000 рублей, 2-я премия — 7 000 рублей, 3-я премия — 5 000 рублей) и диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«ПНЕВМАТИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ СРЕДСТВА И ПНЕВМАТИЧЕСКИЕ ЭНЕРГОГЕНЕРИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ»

ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНКУРСА



1. Концепция развития пневматических транспортных средств. Термодинамический и эксергетический анализ концептуальных моделей
2. Пневматические автотранспортные средства для мегаполисов
3. Пневматические энергогенерирующие системы
4. Пневматические автотранспортные средства для экологически чистых районов, заповедников
5. Пневматический железнодорожный транспорт для подземных горных выработок, метрополитенов
6. Пневматические энергосистемы для аварийного гарантированного энергоснабжения в клиниках, авиадиспетчерских пунктах и т. д.
7. Баковые системы для пневматического транспорта. Новые материалы для баковых систем
8. Криогенный автотранспорт на азоте, аргоне с атмосферными испарителями. Криогенные автотранспортные средства с системой дополнительного подогрева
9. Криогенные транспортные средства с приводом на основе двигателя Стирлинга, турбины, поршневого пневматического двигателя. Новые материалы для приводов
10. Централизованные рекуперационные системы и энергоаккумулирующие системы. Атомно-азотная энергетика
11. Пневматический речной транспорт для заповедных водоемов
12. Экологически чистые пневматические и криогенные суда с большим запасом энергии

ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 15 мая 2007 г. до 31 марта 2008 г. (продлен). Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс “Пневматические транспортные средства и пневматические энергогенерирующие системы”») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

- кубок Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- медаль Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- денежная премия (1-я премия — 10 000 рублей, 2-я премия — 7 000 рублей, 3-я премия — 5 000 рублей) и диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».



Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«ТОПЛИВНЫЕ ПЕЛЛЕТЫ»

ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНКУРСА

1. Технологии производства топливных пеллет и топливных брикетов.
2. Проектирование и строительство производств топливных пеллет.
3. Законодательство и государственная политика в области биоэнергетики.
4. Технологическое оборудование и инфраструктура.
5. Организация упаковки и транспортировки биотоплива.
6. Оборудование для сжигания топливных пеллет.



ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 1 сентября 2007 г. до 31 марта 2008 г. Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс “Топливные пеллеты”») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

- ☑ кубок Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- ☑ медаль Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- ☑ денежная премия (1-я премия — 10 000 рублей, 2-я премия — 7 000 рублей, 3-я премия — 5 000 рублей) и диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- ☑ диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- ☑ годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- ☑ полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- ☑ номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«НАКОПИТЕЛИ И ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ЧАСОВЫХ МЕХАНИЗМОВ И МОБИЛЬНЫХ ПРИБОРОВ»



ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНКУРСА

Преобразователи и накопители энергии:

— барические;

— световые;

— химические;

— электрохимические;

— механические;

— электромеханические;

— электрические;

— маховичные;

— тепловые;

— пневматические;

— радиоизотопные.

ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 10 октября 2007 г. до 31 марта 2008 г. (продлен). Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс “Накопители и преобразователи энергии для часовых механизмов и мобильных приборов”») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

- кубок Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- медаль Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- денежная премия (1-я премия — 10 000 рублей, 2-я премия — 7 000 рублей, 3-я премия — 5 000 рублей) и диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«ЛЕТАЮЩИЙ АВТОМОБИЛЬ»

ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНКУРСА

1. История развития летающих автомобилей
2. Энергетика летающего автомобиля
3. Энергоустановки и КПД летающего автомобиля
4. Системы трансформации, дизайн и приводы изменения формы
5. Термодинамический, эксергетический и экономический анализ
6. Создание и развитие инфраструктуры



ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 1 ноября 2007 г. до 31 марта 2008 г. (продлен). Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс “Летающий автомобиль”») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на



главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

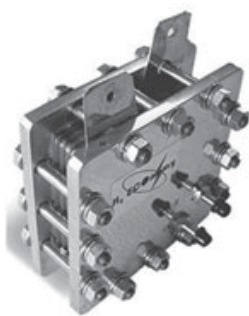
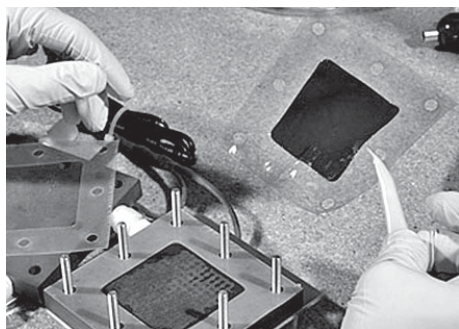
Редколлегия журнала учредила призы:

- кубок Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- медаль Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- денежная премия (1-я премия — 10 000 рублей, 2-я премия — 7 000 рублей, 3-я премия — 5 000 рублей) и диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».

Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ»



ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 1 ноября 2007 г. до 31 марта 2008 г. (продлен). Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс «Мембраны для топливных элементов»») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в апреле 2008 г. Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

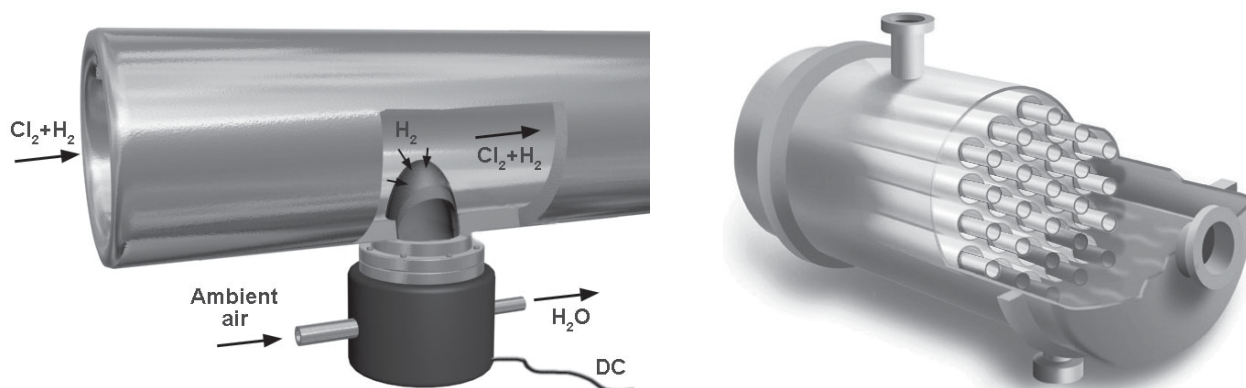
- медаль Уильяма Р. Грова «За выдающиеся изобретения в области топливных элементов»;
- Почетный золотой диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;



Уважаемые коллеги и друзья!

Редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» объявляет конкурс на лучшую научную работу по тематике

«ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ АГРЕССИВНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ»



ПОРЯДОК И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНКУРСА

Редакция принимает статьи с 1 февраля 2008 г. до 1 июня 2008 г. Работы принимаются как на русском, так и на английском языках. Для участия в конкурсе автор должен направить рукопись, оформленную в соответствии с правилами, на почтовый адрес редакции: а/я 687, г. Саров, Нижегородская область, Россия, 607183 (с пометкой на конверте: «На конкурс «Энергоэффективные способы разделения и очистки агрессивных газовых смесей»») или по электронному адресу: gusev@hydrogen.ru.

ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ВРУЧЕНИЕ ПРИЗОВ

Итоги конкурса будут подведены в июле 2008 года Международным жюри, опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология» и размещены на главной странице Международного научно-информационного портала «Водород». Жюри формируется из членов Редколлегии.

Редколлегия журнала учредила призы:

- кубок Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- медаль Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- денежная премия (1-я премия — 10 000 рублей, 2-я премия — 7 000 рублей, 3-я премия — 5 000 рублей) и диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- диплом редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология»;
- годовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за год, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- полугодовая подписка; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ»;
- номер журнала со статьей автора; сертификат; CD, содержащий электронную версию журнала за полугодие, а также полугодовая подписка на журнал «Письма в АЭЭ».

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Более подробную информацию об условиях проведения конкурсов Вы можете получить по телефонам редакции журнала +7 (83130) 6-31-07, 9-74-72, запросить по электронному адресу у председателя Международного жюри — Гусева Александра Леонидовича (e-mail: gusev@hydrogen.ru) или найти на сайте <http://isjaee.hydrogen.ru>.





SUBSCRIPTION-2008

International Scientific Journal for
Alternative Energy and Ecology

ISJAE

Kear Colleagues! Subscription for the year 2008 is available

Issue: International Scientific Journal for
Alternative Energy and Ecology (ISJAE)

ISSN 1608-8298

Periodicity: monthly

Issue volume (pages): 200-220

Distribution: Address

Official site: <http://isjaee.hydrogen.ru>

Subscription: via editorial board and catalogue

Table 1

Subscription	Physical person	Juridical person	Member of International Association for Hydrogen energy	Member of Editorial board of ISJAE
Quarter	\$230	\$430	\$180	\$170
Half year	\$460	\$880	\$360	\$340
Annual	\$920	\$1760	\$720	\$680

To have an account, juridical persons are to send order by e-mail to gusev@hydrogen.ru or by fax (83130) 6-31-07 mentioning the institution address.



ORDER FORM



To: Scientific Technical Centre «TATA»
P. O. Box 687
Sarov, Nizhnii Novgorod region 607183, Russia
Phone/Fax: +7 (83130) 6-31-07
Phone: +7 (83130) 9-74-72
E-mail: gusev@hydrogen.ru



Please, send me _____ copy/copies of “International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology”, ISSN 1608-8298 (_____ issues, 200__ year, _____ \$ (please, see Table 1), postage included)

Payments options

I've arranged a bank transfer to:

STC «TATA» Limited

ACC: 40702840200001001681

BEN. BANK: SAROVBUSINESSBANK

SAROV, RUSSIA

CORR. ACC USD: 30109840300000000142

CORRESP. BANK: ALFA-BANK,

MOSCOW, RUSSIA, SWIFT: ALFARUMM

CORR. ACC USD: 400927098 with «CHASE MANHATTAN BANK», NEW YORK,

N.Y.10004, USA. SWIFT: CHASUS33

Details of payment: «International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology»

Name _____

Organization _____

Mailing Address _____

Number Building _____ Street _____

City _____ State _____

Postal code _____ Country _____

E-mail _____ Phone _____

Fax _____

Signed _____ Date _____



ПОДПИСКА-2008

Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»

ISJAEЕ

Уважаемые коллеги! Начинается подписка на первое полугодие 2008 г.

Наименование:

Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»

Индекс издания: ISSN 1608-8298

Периодичность: выходит ежемесячно

Объем издания (страниц): 200–250

Вид рассылки: адресный

Официальный сайт: <http://isjaee.hydrogen.ru>

Подписка: через редакцию или по каталогам: Роспечать, МК-Периодика, Интерпочта и др.

Уважаемые читатели!

Вы можете подписаться на Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» на 2008 год, заполнив извещение (форма ПД-4) и перечислив на счет НТЦ «ТАТА» сумму в соответствии с таблицами 1 и 2. Копию корешка извещения, пожалуйста, направьте по адресу:

НТЦ «ТАТА»

607183, Нижегородская обл., г. Саров, а/я 687

Генеральному директору А. Л. Гусеву

Пожалуйста, не забудьте в сопроводительном письме указать почтовый адрес получателя подписки.

Оплата осуществляется перечислением денежной суммы на расчетный счет. Юридическим лицам для получения счета необходимо направить запрос по электронной почте gusev@hydrogen.ru или по факсу (83130) 6-31-07 с указанием реквизитов организации.

Издательство Кассир	Извещение	<p style="text-align: right;">Форма ПД-4</p> <p style="text-align: center;">ООО НТЦ «ТАТА» (наименование получателя платежа)</p> <p style="text-align: center;">5254022656 / 525401001 (ИНН получателя платежа)</p> <p>№ 40702810900000001679 (номер счета получателя платежа)</p> <p>в ОАО «АКБ Саровбизнесбанк» г. Саров (наименование банка и банковские реквизиты)</p> <p style="text-align: center;">к/с 30101810200000000721</p> <p style="text-align: center;">042204721 БИК</p> <p style="text-align: right;">(*наименование платежа)</p> <p>Дата _____ Сумма платежа: _____ руб. ___ коп.</p> <p>Плательщик (подпись) _____</p>
	Кассир	<p style="text-align: right;">Форма ПД-4</p> <p style="text-align: center;">ООО НТЦ «ТАТА» (наименование получателя платежа)</p> <p style="text-align: center;">5254022656 / 525401001 (ИНН получателя платежа)</p> <p>№ 40702810900000001679 (номер счета получателя платежа)</p> <p>в ОАО «АКБ Саровбизнесбанк» г. Саров (наименование банка и банковские реквизиты)</p> <p style="text-align: center;">к/с 30101810200000000721</p> <p style="text-align: center;">042204721 БИК</p> <p style="text-align: right;">(*наименование платежа)</p> <p>Дата _____ Сумма платежа: _____ руб. ___ коп.</p> <p>Плательщик (подпись) _____</p>
	Квитанция	
	Кассир	

*Внимание! В графе извещения «Наименование платежа» просьба указать Ф.И.О., почтовый адрес получателя, порядковый номер и год выпуска журнала(ов), например: Иванов И. И., 197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 67-14, № 1-6 за 2004 г., или № 4 за 2002 г.



ISJAEЕ

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» №1 (57) 2008
© 2007 Научно-технический центр «ТАТА»

205

Внимание!

Начиная с 31 марта 2007 года всем членам Редакционной коллегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» предоставляется скидка на подписку:

- членам Редакционного научного комитета — 40% от базовой стоимости*;
- заместителям главного редактора — 30% от базовой стоимости*;
- членам Международного редакционного комитета — 25% от базовой стоимости*;
- членам Международного научно-консультативного совета редакции — 20% от базовой стоимости*;
- членам Совета экспертов — 20% от базовой стоимости*;
- членам Совета рецензентов — 15% от базовой стоимости*.

При осуществлении подписки сразу на весь год базовая стоимость годовой подписки равна удвоенной базовой стоимости на первое полугодие 2008 г. с дополнительной скидкой 5%.

Заявка на подписку направляется в Редакцию журнала в произвольной форме по адресу: gusev@hydrogen.ru или по факсу: 8-83130-63107.

* При определении базовой стоимости подписки на первое полугодие 2008 г. необходимо руководствоваться Таблицей 1 или Таблицей 2 для различных категорий подписчиков.

Стоимость подписки для различных категорий подписчиков на первое полугодие 2008 года

Таблица 1

Таблица 2

Россия		Страны СНГ	
Категория	Стоимость, руб.	Категория	Стоимость, руб.
Аспиранты	3000	Физические лица	4800
Пенсионеры	3300	Фирмы-распространители	4200
Физические лица	4200	Научные библиотеки организаций	5400
Фирмы-распространители	3900	Научно-исследовательские организации	6000
Научные библиотеки организаций	4800	Научно-производственные организации	6600
Научно-исследовательские организации	5600	Национальные научные центры	7200
Научно-производственные организации	6000	Национальные научные ассоциации	8100
Российские научные центры	7200	Международные научные ассоциации	8400
Российские научные ассоциации	7800	Национальные и муниципальные научные библиотеки	9000
Международные научные ассоциации	8700		
Национальные и муниципальные научные библиотеки	9000		

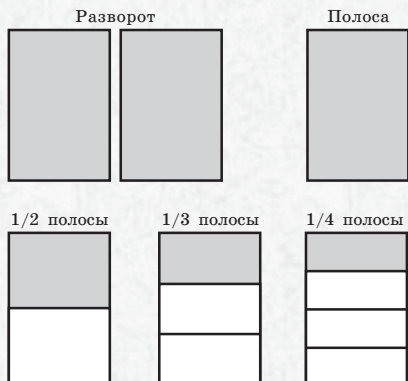
Информация о плательщике: _____ (Ф.И.О., адрес плательщика) _____ _____ (ИНН налогоплательщика) N _____ (номер лицевого счета (код) плательщика)	
Информация о плательщике: _____ (Ф.И.О., адрес плательщика) _____ _____ (ИНН налогоплательщика) N _____ (номер лицевого счета (код) плательщика)	

ВНИМАНИЕ! По этой квитанции Вы можете оплатить как годовую подписку, так и отдельные номера нашего журнала за 2002–2007 гг.

РЕКЛАМА В МЕЖДУНАРОДНОМ НАУЧНОМ ЖУРНАЛЕ «АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ»

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» приглашает научные институты, организации и промышленные предприятия разместить информацию о конференциях, выставках, разрабатываемой и выпускаемой продукции в области альтернативной энергетики и экологии.

Площади рекламного модуля



Требования к макетам рекламных модулей, изготовленных заказчиком

Макет рекламного модуля должен иметь размер, соответствующий размеру печатного оттиска. Форматы макетов: растровый — TIFF (см. требования), векторный — Corel Draw (см. требования). Использование редактора Microsoft Word для проектирования макетов рекламных модулей не допускается.

Допускается предоставление макета модуля (кроме обложки) в формате Adobe Pagemaker версий 6.0, 6.5, 7.0. В этом случае должны предоставляться все связанные элементы, а также все используемые шрифты.

Требования к исходным рекламным материалам

Все элементы рекламного модуля (иллюстрации, логотипы, текст и др.) предоставляются в отдельных файлах.

1. Текст

Текст набирается гарнитурой Times New Roman, кегль 14, интервал полуторный. Допускается выделение важной информации полужирным начертанием. Формат Microsoft Word for Windows.

Использование OLE-объектов (графики, слайды презентаций, диаграммы в формате Microsoft Excel, результаты вычислений в математических и иных, в том числе собственных программах) в документах не допускается. Такие объекты присылаются в формате исходной программы и дублируются изображением (см. требования к иллюстрациям).

Использование дополнительных шрифтов (например, логотип выполнен специфической гарнитурой) оговаривается дополнительно. В этом случае предоставляется файл, содержащий начертание букв в формате TTF. Использование PS-шрифтов не допускается.

2. Иллюстрации

Все иллюстрации, находящиеся в рекламном модуле, должны предоставляться в отдельных файлах в форматах TIFF или BMP. Не допускается использование многослойных изображений. Черно-белые изображения должны быть в модели Grayscale. Цветные (обложка) — в модели CMYK. Все ч/б растровые изображения должны иметь разрешение 200 dpi, цветные — 250–400 dpi.

Для векторных изображений предпочтительным является использование формата Corel Draw (*.cdr) до версии 12.0 включительно.

Все встроенные эффекты (линзы, текстурные заливки, тени и т. д.) должны быть переведены в растровое изображение (bitmap). Векторные эффекты (Extrude, Envelope, Contour, Add Perspective, Blend, Distortion, Artistic media) должны быть преобразованы в кривые. Все текстовые объекты должны быть переведены в кривые. Размещение растровых рисунков в документе Corel Draw не допускается.

Стоимость размещения рекламных модулей

Объем рекламного модуля	Технические параметры	Цена публикации в одном номере (руб.)
1-я страница обложки (полноцветная)	160×145 мм	350000
Полный разворот на две полосы	257×336 мм	60000
2-я или 3-я страница обложки (полноцветная)	285×205 мм	100000
Полная полоса	257×168 мм	30000
1/2 полосы	128×168 мм	15000
1/3 полосы	85×168 мм	4500
1/4 полосы	64×168 мм	3000
Система скидок		
При публикации в 2–3 номерах		5 %
При публикации в 4–6 номерах		7 %
При публикации в 7–9 номерах		10 %
При публикации в 10–12 номерах		15 %

Для заказа рекламной площади и получения счета необходимо заполнить форму заявки и отправить ее по адресу gusev@hydrogen.ru или по факсу (83130) 6-31-07.

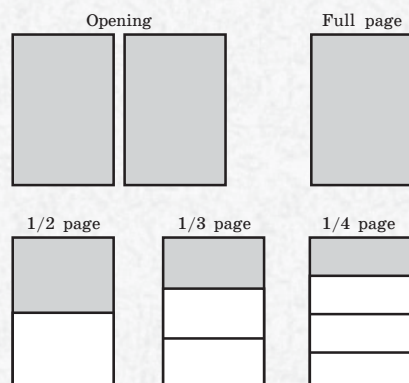
Редакция журнала оставляет за собой право отбора поступивших рекламных объявлений.



ADVERTISEMENT IN INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL FOR ALTERNATIVE ENERGY AND ECOLOGY

The International scientific journal "Alternative energy and economy" invites scientific institutes, organizations and industrial enterprises to place advertisements on conferences, exhibitions, designed and production products in the field of alternative energy and ecology.

Spaces for advertisement module



General information on lay-outs of advertisement modules fabricated by a customer

The lay-out of an advertisement module is to have the dimension in accordance with that of a print. Lay-out formats: raster — TIFF (see General information), vector — Corel Draw (see General information). The use of Microsoft Word editor to design lay-outs of advertisement modules is not allowed.

The module lay-out (except the cover) in the format of 6.0, 6.5, 7.0 Adobe Pagemaker versions is allowed to be provided. In this case, all combined elements, and also all available fonts that are not included in the Microsoft Windows structure are to be provided.

Information on original advertisements

All elements of the advertisement module (illustrations, symbols, text, etc.) have to be put in individual files.

1. Text

Text is has to be composed by Times New Roman types, font 14, print interval: one and a half. Important information can be printed in italics. Format — Microsoft Word for Windows.

OLE-objects (graphs, presentation slides, diagrams in Microsoft Excel format, results of computations in mathematical and others including own programmes) are not allowed in documents. The objects as such are required to be sent in original programme format, and are copied by illustrations (see General information on illustrations).

The use of additional fonts (for example, a symbol is given by a specific type) is additionally specified. In this case, a file containing letter design in TTF format. PS-fonts is not allowed.

2. Illustrations

All illustrations available in the advertisement module are to be displayed in TIFF or BMP formats. Multilayer displays are not allowed. Black-and white displays are to be used in Grayscale model. Coloured displays (cover) are in CMYK model. All black-and-white raster displays are to be of resolution of 200 dpi, colour — of 250–400 dpi.

The use of Corel Draw (*.cdr) format to 12 version inclusive is considered to be advantageous for vector display.

All incorporated effects (lenses, texture fillings, shadows, etc.) are to be converted to raster display (bitmap). Vector effects (Extrude, Envelope, Contour, Add Perspective, Blend, Distortion, Artistic media) are to be transformed to curves. All text objects are to be converted to curves. Raster figures are not allowed to be placed in Corel Draw document.

Advertisement space price

Advertisement module space	Technical parameters	Publication price in one issue (\$US)
1 st page of the cover (full-coloured)	160×145 mm	15000
Full opening in two pages	257×336 mm	2000
2 nd or 3 ^d pages of the cover (full-coloured)	285×205 mm	4000
Full page	257×168 mm	1000
1/2 page	128×168 mm	500
1/3 page	85×168 mm	150
1/4 page	64×168 mm	100
Price rebate		
When published in 2–3 issues		5 %
When published in 4–6 issues		7 %
When published in 7–9 issues		10 %
When published in 10–12 issues		15 %

To order an advertisement space and make up a bill, please fill in an order form and send it using the following address: gusev@hydrogen.ru or by fax +7 (83130) 6-31-07.

The editorial board reserves the right to choose advertisements entered.

Вниманию авторов!

Каждая рукопись подвергается обязательному рецензированию трех рецензентов из числа рецензентов Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» и двух рецензентов из числа приглашенных редколлегий. Каждая статья проходит этап предварительного рецензирования и итогового рецензирования. В случае возникновения спорных ситуаций по научным вопросам рукопись передается на рассмотрение в Совет рецензентов Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология». В случае возникновения спорных ситуаций по возможности технического воплощения идеи, выдвинутой в рукописи, последняя передается в Совет экспертов Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология».

Срок публикации каждой рукописи **не превышает 5 месяцев**. В случае наличия рекомендательного письма одного из членов редколлегий Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» время рассмотрения рукописи может быть сокращено до 2 месяцев. Срок публикации рукописей, направленных на конкурс, проводимый редколлегией, **не превышает 4 месяцев**. Срок публикации заказных научных обзоров **не превышает 3 месяцев**.

В случае необходимости срочной публикации автор (или авторский коллектив) может обратиться в редакцию с мотивированной просьбой опубликовать рукопись в течение трех месяцев.

Редколлегия бескорыстно и оперативно оказывает максимальное содействие всем аспирантам и соискателям ученой степени в качественном представлении их материала в журнале и в Международной научной информационной системе «Водород» в кратчайшие сроки. Все публикации в журнале осуществляются исключительно на бесплатной основе.

В любом случае **все рукописи**, направляемые в журнал, рецензируются и реферируются в известных международных научных изданиях.

Рукописи в журнале публикуются на русском и на английском языках. Каждой рукописи, поступившей в редакцию, присваивается редакционный номер и дата поступления.

Журнал публикует исключительно оригинальные статьи. Автор несет полную ответственность за соблюдение этого требования.

I. Для своевременного выхода журнала убедительно просим соблюдать следующие правила оформления рукописей.

1. Рукопись представляется как в машинописном, так и в электронном виде. Рукопись на бумажном носителе предоставляется в 2-х экз., второй экземпляр обязательно подписывается авторами на обороте.

Объем рукописей:

- краткие сообщения — до 5 страниц (1800 печатных знаков);

- объем статей, как правило, не должен превышать 9 страниц;

- письма в редакцию — до 3 страниц;

- объем научных обзоров — не более 30 страниц.

2. Рукопись сопровождается:

- сопроводительным письмом руководителя организации, представляющей рукопись, оформленным экспертным заключением или другим документом, разрешающим опубликование в открытой печати (1 экз.), утвержденным руководителем организации и заверенным гербовой печатью. Экспертное решение представляют только авторы из России;

- компакт-диск или дискетой, содержащей обязательный пакет электронных файлов, перечисленных ниже в разделе III.

3. Текст аннотации на русском и английском языках печатается шрифтом Times New Roman (12 кегль) в одном файле в следующем порядке: наименование статьи, авторы, наименование организации, аннотация на русском языке; далее, через 2 строки, в той же последовательности — на английском языке. В аннотации текст излагается в индикативной форме, объем — не более 600 знаков. Аннотация также публикуется на сайте международного научного информационного портала «Водород» (на русском и английском языках).

4. Текст резюме (15 строк) печатается шрифтом Times New Roman (10 кегль) на русском и английском языках и содержит следующие сведения: место работы, должность, образование, научное звание, ученая степень, награды и научные премии, профессиональный опыт, основной круг научных интересов, количество публикаций автора(ов).

5. Фотографии авторов для резюме предоставляются в формате TIFF или JPEG.

6. Текст реферата (одна страница) — для опубликования в реферативных журналах (РЖ) ВИНИТИ, «Письма в журнал «Альтернативная энергетика и экология»» (на английском языке).

Параметры страницы:

- формат A4 (210 × 297 мм);

- межстрочный интервал полудторный;

- шрифт Times New Roman, (12 кегль) в одном файле в следующем порядке: наименование статьи, автор (авторы), наименование организации, реферат на русском языке; далее, через 2 строки, в той же последовательности — на английском языке.

7. Интернет-сообщение для размещения сигнальной информации на сайтах информационного портала «Водород» и на сайтах информационной сети, посвященной энергетике и экологии. Сообщение размером не более одной страницы излагается в произвольной форме:

- формат A4 (210 × 297 мм);

- межстрочный интервал полудторный;

- шрифт Times New Roman (12 кегль).

Сообщение может включать фотографии и графики.

II. Оформление рукописи:

- редколлегия рекомендует авторам обзоров и статей **структурировать представляемый материал, используя подзаголовки** (например: «Введение», «Теоретический анализ», «Методика эксперимента», «Результаты и их обсуждение», «Заключение», «Список литературы»).

- текст материала для публикации должен быть **тщательно отредактирован автором**, следует избегать повторов, не следует без необходимости подробно описывать иллюстративный материал;

- текст должен быть напечатан на белой бумаге;

- формат A4 (210 × 297 мм);

- межстрочный интервал полудторный;

- шрифт Times New Roman (12 кегль).

Рукопись может включать фотографии и графики.

Текст рукописей оформляется в следующей последовательности:

- **индекс универсальной десятичной классификации (УДК или PACS);**

- **название статьи на русском и на английском языке** (прописными буквами без кавычек, кегль 14 полужирный, выравнивание по центру; переносы не допускаются, точка в конце строки не ставится, подчеркивание не используется);

- **авторы** (инициалы, фамилия, кегль 14 полужирный курсив, выравнивание по центру, точка в конце строки не ставится)

- **название организации, адрес, город, страна, индекс, телефон, факс, e-mail** (кегль 12, выравнивание по центру. В случае, если авторы — представители различных организаций, используется метод надстрочных ссылок, например: А. В. Иванов, Ю. С. Седов*);

- **заголовок раздела** (кегль 14, выравнивание по левому краю, точка не ставится);

- **текст статьи** (шрифт 12, абзацный отступ 1 см, выравнивание по формату);

- **подзаголовок** (шрифт курсивный, кегль 14, выравнивание по левому краю);

- **список литературы** (шрифт обычный, кегль 14, выравнивание по центру).

При написании статьи используются общепринятые термины, единицы измерения и условные обозначения, единообразные по всей статье. **Расшифровка всех (!) используемых авторами обозначений дается при первом употреблении в тексте.**



При наборе статьи на компьютере все латинские обозначения физических величин (A, I, d, h и т. п.) набираются курсивом, греческие обозначения, названия функций (β, \sin, \exp, \lim), химических элементов (H_2O) и единиц измерения ($МВт/см^2$) — прямым (обычным) шрифтом. Символы (\Re, ρ, \otimes, \in и т. п.) оговариваются на полях рукописи.

Таблицы, рисунки, фотографии (желательно черно-белые) размещаются внутри текста и имеют сквозную нумерацию по статье (не по разделам!) и собственные заголовки. Буквенно-цифровая нумерация (1а, 2б) нежелательна. **Названия всех рисунков, фотографий и таблиц приводятся на русском и на английском языках!**

Нумерация обозначений на рисунках дается по порядку номеров по (против) часовой стрелки (для чертежей) или сверху вниз (снизу вверх). Файлы иллюстраций предоставляются в формате TIFF или BMP с разрешением не менее 300 dpi.

Формулы создаются с помощью встроенного редактора формул (Math Type, Microsoft Equation) с нумерацией в круглых скобках (2), выравниваются по центру; расшифровка всех обозначений (букв) в формулах дается в порядке упоминания их в формуле.

Во избежание недоразумений и ошибок редакция рекомендует авторам использовать в формулах буквы латинского, греческого и других (не русских) алфавитов.

Оформление литературных ссылок (списка литературы):

Все литературные ссылки обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках (например, [3]). Литературные ссылки присваиваются порядковый номер по мере их упоминания в тексте.

Библиографические ссылки в списке литературы располагаются в той последовательности, в какой упоминаются в тексте, и оформляются по следующим правилам:

- для книг: фамилия и инициалы автора(-ов), название книги, место издания, издательство, год (для трудов конференций — город, страна, год). Например: Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1988. Или: Elton R. C. X-Ray Lasers. Boston: Academic Press, 1990;

- для статей в журнале, сборнике, газете: фамилия и инициалы автора(ов), название статьи, название журнала (сборни-

ка), год, том, номер (или номер выпуска), страницы. Например: Полякова А. Л., Васильев Б. М., Купенко И. Н. и др. Изменение зонной структуры полупроводников под давлением // Физика и техника полупроводников. 1976. Т. 9, № 11. С. 2356–2358. Или: Афанасьев А. М. Оптимизация распределения энерговыделения в реакторе с помощью «советов оператору» // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика и техника ядерных реакторов. 1986. Вып. 2. С. 32–36. Или: Mezain I. H. Rolling circuit boards improves soldering // Electronics. 1977. Vol. 34, No. 16. P. 193–198;

- для диссертаций и авторефератов диссертаций: кроме фамилии автора и его инициалов следует указать название диссертации, степень, место защиты (город) и год; для препринтов — название, место издания, год, номер. Например: Горшкова Т. И. Термодинамические свойства и применение некоторых сплавов церия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1976;

- для патентной документации: вид патентного документа (авторское свидетельство или патент), номер, название страны, выдавшей документ, индекс международной классификации изобретений, или индекс международной классификации промышленных образцов, или индекс международной классификации товаров и услуг, название патента (а. с.), авторы, название издания, опубликовавшего документ, год и номер издания. Например: А. с. 100970 СССР МКИ³ В 251 15/00. Устройство для захвата неориентированных деталей типа валов / Ваулин В. С., Кенайкин В. Г. // Открытия. Изобретения. 1983. № 11.

При необходимости в заголовке библиографической ссылки на работу четырех и более авторов могут быть указаны имена всех авторов или первых трех с добавлением слов «и др.».

В списке литературы инициалы авторов должны стоять после фамилий.

III. Правила представления электронной версии материала для быстрой публикации.

Для максимального ускорения процесса прохождения статьи автор должен направить в адрес главного редактора (e-mail: gusev@hydrogen.ru) **обязательный пакет электронных файлов (см. ниже).**

Перечень обязательного пакета электронных файлов:

Файлы обозначаются следующим образом (пример):

Article#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc,

где: **Article** — рукопись, **#1** — обозначает номер рукописи, присвоенный автором (рукописей может быть несколько на электронном носителе), **Gusev AL** — фамилия первого автора и инициалы, **Hydrogen detectors** — первые два слова из названия рукописи, **(1300)** — номер тематического направления или тематической секции из Тематики журнала (приведена в конце каждого номера журнала).

1. **Рукопись** — Article#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc
2. **Аннотация** — Summary#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc
3. **Реферат** — Abstract#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc
4. **Резюме** — Resume#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc (резюме и фотографии на всех авторов в одном файле)
5. **Фотографии и рисунки** — Pic-1#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).bmp (Pic-1 — номер рисунка)
6. **Разрешение на опубликование в открытой печати** — Sanction#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).pdf
7. **Интернет-сообщение** — Internet#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc
8. **Соглашение** — Agreement#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).pdf
9. **Форма передачи рукописи и материалов для публикации** — Form#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc (MANUSCRIPT TRANSMITTAL FORM)
10. **Рецензии** — Review-1#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc (Review-1 — номер рецензии).
11. **Сопроводительное письмо руководителя организации (или письмо автора, если автор — частное лицо)** — Letter#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc

Внимание!!!

Вместе с электронной версией всех перечисленных документов необходимо направить в редакцию оригиналы всех документов обычной почтой заказным письмом.

Редколлегия обращает внимание авторов на то, что несоблюдение приведенных выше правил может задерживать публикацию материала!

Отклоненные редколлегией рукописи (в бумажном и электронном виде) авторам не возвращаются.

АДРЕС РЕДАКЦИИ

607183, Россия, Нижегородская обл., Саров, а/я 687, НТЦ «ТАТА»

Тел.: 8 (83130) 63107, 97472 Факс: 8 (83130) 63107

Моб. тел.: +7-961-63-99-126, +7-962-50-77-914

E-mail: gusev@hydrogen.ru <http://isjaee.hydrogen.ru>, <http://www.hydrogen.ru>

GUIDE TO AUTHORS OF MANUSCRIPTS

To submit manuscripts to be published in the International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, authors are to follow guides as follows

Each manuscript is compulsory reviewed by 3 referees, two of whom are referees of the International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, and 1 of those being invited by the Editorial Board. Each article is put through a preliminary and final reviewing. In the event of controversies on scientific problems occur, an article is submitted to the International Reviewers Board of the International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology to be criticized. In the event of controversies on feasible implementation of the idea, presented in the manuscript the latter is submitted to the Experts Board of International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology.

The publication period does not exceed 5 months. Assuming a letter of introduction from a member of the Editorial Board of the International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, the period for reviewing a manuscript may be kept down to 2 months. The publication period of manuscripts submitted to the competition organized by the Editorial Board does not exceed 4 months. The publication period for registered scientific reviews does not exceed 3 months.

In the event of pressing need for publication, the author or a team of authors may address the Editorial Board to make a justified request to publish a manuscript in the course of 3 months.

The Editorial Board will promptly and without any interest assist all post-graduates and competitors in publishing their materials in the journal and in the International Scientific Information System "Hydrogen" in the shortest possible time. All publications in the journal are issued free of charge.

In any event, all manuscripts submitted to the journal are criticized and abstracted in popular international scientific journals.

Articles are published in Russian and English. Each communication submitted to the Editorial Board is assigned a number and date.

The journal publishes nothing but original articles. The author is responsible for following this guide.

I. For publishing the journal in due time, please follow the guide given below:

1. Manuscript must be submitted either in a typed form or in e-mail: The hard copy of the manuscript must be submitted in 2 copies, the authors must necessarily sign the second copy overleaf.

Manuscripts words:

- brief communications are up to 5 pages (1800 symbols);
- articles, as a rule, are up to 9 pages;
- letters to the Editorial Board are up to 3 pages;
- scientific reviews should not in general be longer than 30 pages.

2. Manuscripts should be accompanied by:

▪ a letter of the head of the institution who presents the manuscript with the experts' opinion or other document permitting the publication in the press (1 copy) confirmed and affixed by the head of the institution. Authors must present the experts' permission from Russia.

▪ a CD-disk or diskette containing the essential text of electronic files listed in **Section III**.

3. Abstract text in Russian and English should be typed in normal font Times New Roman in one file as follows: article title, authors, name of an organization, abstract in Russian, and then in 2 lines in the same sequence — in English. The abstract should be given in indicative, and is up to 600 symbols in length. The abstract is also published on site of the International Scientific Information Portal "Hydrogen" (in Russian, and English).

4. The abstract text (15 lines) in Russian and English is printed in font Times New Roman (font size 10) and shall contain the place of organization, title, education, scientific degree,

rewards and scientific prizes, experience, main range of scientific interests, number of publications.

5. Authors' photos in TIFF or JPEG format to be published in abstract text.

6. Compact text (one page) to be published in Compact journals (CJ) VINITI, «Letters to the "Alternative energy and ecology"» (in English).

Page format:

▪ format A4 (210×297 mm)

▪ print interval: one and a half

▪ font: Times New Roman (font size 12) in one file as follows: article title, authors, name of an institution, abstract in Russian, and then in 2 lines in the same sequence — in English

7. Internet information for announcing an express-information on sites of the International Scientific Information Portal "Hydrogen", and also on sites of the information network devoted to energy and ecology. Information is given in an arbitrary way:

▪ format A4 (210×297 mm)

▪ print interval: one and a half

▪ font: Times New Roman (font size 12)

The information may include photos and diagrams.

II. Information on manuscript writing

▪ the Editorial Board recommends authors writing reviews and articles organize their materials using subtitles (for example: "Introduction", "Theoretical Analysis", "Experimental Methods", "Results And Discussion", "Conclusion", "References");

▪ text for publication must be reviewed carefully by authors; no replica, and one does not need to describe the illustrations in detail;

▪ text must be typed on white paper:

▪ format A4 (210×297 mm)

▪ print interval: one and a half

▪ font: Times New Roman (font size 12)

A manuscript may contain photos and diagrams.

Text section sequence:

▪ **universal decimal classification (UDC or PACS);**

▪ **paper title in Russian and English** (capital letters, font size 14, bold, center-alignment. No division of words is allowed. Do not use quotation marks. Do not use underlining;

▪ **authors** (initials, surname, font size 14, italic bold, center-alignment, no period in the end);

▪ **name of organization, address, city, country, postcode, telephone, fax, e-mail** (font size 12, center-alignment. If the authors are from different organizations, the method of superscript references shall be used; for example: A. V. Ivanov, Yu. S. Sedov*);

▪ **section title** (font size 14, center-alignment, no period in the end);

▪ **text of the article:** (font size 12, left justification — 1 cm);

▪ **subtitle:** (italic, font size 14, full justification);

▪ **references:** (font normal, size 14, full justification).

When drawing up the article one should use generally accepted terms, units and symbols. All designations being used by the authors shall be determined at their first appearance in the text.

When the article is typed on the computer, all Latin designations of physical quantities (A , I , d , h , etc.) shall be typed in italic, Greek designations, names of functions (β , \sin , \exp , \lim), chemical elements (H_2O) and units (MW/cm^2) — in upright (normal) font. The symbols (\Re , φ , \otimes , ϵ , etc.) shall be specified in the manuscript margin.

Tables, figures, photos (black-and-white only) shall be placed inside the text and be consecutive over the article and have own titles. Notation numbering in figures shall be given clockwise



(counter-clockwise) (for drawings) or from top to bottom (from bottom to top) (in numerical order). No figure or diagram plotting by Microsoft Word tools is **allowed**. All figures legends shall be given in Russian and English.

Formulae shall be constructed by means of the integrated formula editor (Math Type, Microsoft Equation) and numbered in parentheses (2), centre-aligned; notation (letters) deciphering in formulae is given as they are mentioned therein. References numbering shall be given in square brackets [3].

If is not allowed to denote different notions by a common letter. Indexes for literal signs in the article text are given in Latin or Russian only (for example, in a Russian-written paper one should use T_m — melting point).

References in the reference list shall be placed in the sequence with which they are mentioned in the text and shall be written according to the following rules:

▪ **for books:** surname and initials of the author(s), title of the book, then the place of publication, publishing house, year (for proceedings of conferences — city, country, year). For example: Landau L. D., Lifshits E. M. Quantum Mechanics. Moscow, "Nauka", 1988. Or: Elton R. C. X-Ray Lasers. Boston: Academic Press, 1990;

▪ **for articles** in a journal, collection, newspaper: initials of the author(s), title of the article, name of the journal (collection), year, volume, No. (or Issue No.), pages. For example: Polyakova A. L., Vassiliev B. M., Kuppenko I. N. et al. Variation of the zone structure of semiconductors under pressure // Semiconductor Physics and Technology. 1976. Vol. 9, No. 11. P. 2356–2358. Or: Afanasiev A. M., Optimization of energy re-

lease distribution in a reactor by means of "advices of operator" // J. of Nuclear Science and Technology. Physics and Nuclear Reactor Engineering Series. 1986. No. 25. P. 32–36. Or: Mezain I. H. Rolling circuit boards improves soldering // Electronics. 1977. Vol. 34, No. 16. P.193–198;

▪ **for dissertations and dissertation abstracts**, besides the author's surname and initials, one shall indicate the title of the dissertation, degree, place of defence (city) and year, and for preprints — title of the preprint, place of publication, year and number. For example: Gorshkova T. I. Thermodynamic properties and application of certain cerium alloys: Dissertation Abstract. ... Candidate of Chemical Science. Moscow, 1976;

▪ **for patent documentation:** type of the patent document (Authors's certificate or Patent), its number, name of the country issuing the document, index of the international classification of inventions, name of publication where the subject of invention was published, year and number of publication. For example: Author's Certificate 100970 USSR Inc³ V 251 15/00. Adevice for gripping non-oriented shaft-type parts/Vaulin V. S., Kenaikin B. G. // Discoveries. Inventions. 1983. No. 11.

If the title of a bibliographic reference is to contain four and more authors, all the names can be indicated or only three first names shall be indicated plus the words "et al." The initials in the reference list shall be placed after surnames.

III. Guides to authors presenting e-mail version of materials for express-publication

To foster the process of reviewing the article the author should submit a **required packet of electronic files** to the Editor-in-Chief (e-mail: gusev@hydrogen.ru).

List of required electronic files:

A files is described as follows (example):

Article#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc,

where: **Article** is the manuscript, **#1** is the number of the manuscript given by the author (there may be several manuscripts on one electronic file), **Gusev AL** is the name of the first author, **Hydrogen detectors** are first two words from the title of the manuscript, **(1300)** is the number of the topics or topics section in the Journal topics (given in the last page of the journal).

1. **Article** — Article#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc
2. **Summary** — Summary#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc
3. **Abstract** — Abstract#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc
4. **Resume** — Resume#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc (resumes and photos of all authors in one file)
5. **Photos and figures** — Fig-1#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).bmp (Fig-1 — number of figure)
6. **Internet information** — Internet#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc
8. **Agreement** — Agreement#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).pdf
9. **Form to submit manuscripts and materials to be published** — Form#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc (MANUSCRIPT TRANSMITTAL FORM)
10. **Reviews** — Review-1#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc (Review-1 — number of review).
11. **Official letter (or author letter if author is the individual person)** — Letter#1_Gusev AL_Hydrogen detectors_(1300).doc

Attention!

The Editorial Board calls the authors' attention to the fact that the ignorance of the recommendations mentioned above may impede the publication of the material!

Manuscripts (in hard copy and e-mail form) declined by the Editorial Board will not be returned.

ADDRESS OF PUBLISHING OFFICE

Scientific Technical Centre «TATA»
P.O.B. 687, Sarov, Nizhni Novgorod region, 607183, Russia
Phone: +7 (83130) 63107, 97472 Fax: +7 (83130) 63107
Cell phones (office): +7-961-63-99-126, +7-962-50-77-914
E-mail: gusev@hydrogen.ru
<http://isjaee.hydrogen.ru>, <http://www.hydrogen.ru>

**1. Водородная экономика**

Ф. Караосманоглу (Турция, Стамбул, Стамбульский технический университет) (МРК)

З. Сен (Турция, Стамбул, Стамбульский технический университет) (МРК)

1-1-0-0 История водородной энергетики

Т. Н. Везироглу (США, Майами, МАВЭ, UNIDO-ICHET) (ПТР)

А. Г. Галеев (Россия, Сергиев Посад, ФГУП «НИИхиммаш») (МРК)

1-2-0-0 Безопасность водородной энергетики

А. Г. Галеев (Россия, Сергиев Посад, ФГУП «НИИхиммаш») (МРК)

А. Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА») (МРК)

Я. Клеперис (Латвия, Рига, Университет Латвии) (МРК)

Л. Ф. Беловодский (Россия, Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МНКСР)

1-2-1-0 Рекомбинаторы водорода

А. Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА») (МРК)

1-2-2-0 Системы обдува инертными газами**1-2-3-0 Безопасность криогенных систем**

1-2-4-0 Технологии безопасного использования водорода на борту транспортных средств

1-3-0-0 Газоаналитические системы и сенсоры водорода

Я. Клеперис (Латвия, Рига, Университет Латвии) (МРК)

А. М. Полянский (Россия, С.-Петербург, ООО «НПК Электронные пучковые технологии») (МРК)

В. М. Арутюнян, акад. НАН Армении (Армения, Ереван, Ереванский государственный университет) (РНС)

Ю. Шунман (Нидерланды, Делфт, Делфтский технический университет) (МНКСР)

Л. Н. Трахтенберг (Россия, Москва, Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН)

1-4-0-0 Хранение водорода

Я. Клеперис (Латвия, Рига, Университет Латвии) (МРК)

О. Н. Сривастава (Индия, Варанаси, Университет Банарас Хинди) (МРК)

С. М. Алдошин, акад. РАН (Россия, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия) (РНС)

Б. П. Тарасов (Россия, Черноголовка, ИПХФ РАН) (МРК)

1-4-1-0 В углеродных наносистемах

О. Н. Ефимов (Россия, Черноголовка, ИПХФ РАН) (МРК)

Б. К. Гупта (Индия, Варанаси, Университет Банарас Хинди) (МРК)

А. В. Вахрушев (Россия, Ижевск, Институт прикладной механики УрО РАН) (МРК)

1-4-2-0 В инкапсулированном газообразном состоянии: в микросферах, пенометаллах, цеолитах и других соединениях

В. С. Коган (Украина, Харьков, ХФТИ) (МРК)

Е. Ф. Медведев (Россия, Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)

А. Ф. Чабак (Россия, Москва, Академия перспективных технологий) (МРК)

1-4-3-0 В газообразном состоянии под давлением

А. С. Коротеев, акад. РАН (Россия, Москва, ФГУП «Центр Келдыша») (РНС)

1-4-3-1 В газообразном состоянии в крупных хранилищах**1-4-3-2 В газообразном состоянии в баллонах****1-4-4-0 В жидком состоянии**

А. М. Архаров (Россия, Москва, МГТУ им. Н. Э. Баумана) (МРК)

А. М. Домашенко (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МРК)

В. И. Куприянов (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МРК)

А. А. Макаров (Россия, Сергиев Посад, ФГУП «НИИхиммаш») (МРК)

Г. Г. Шевяков (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МРК)

В. С. Травкин (США, Лос-Анжелес, Калифорнийский университет) (МРК)

В. С. Коган (Украина, Харьков, ХФТИ) (МРК)

И. Ф. Кузьменко (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МНКСР)

А. Г. Галеев (Россия, Сергиев Посад, ФГУП «НИИхиммаш») (МРК)

1-4-4-1 В криогенном жидком состоянии в стационарных хранилищах**1-4-4-2 В криогенном жидком состоянии на борту транспортных средств**

Б. А. Соколов (Россия, Королев, РКК «Энергия» им. С. П. Королёва) (МРК)

1-4-5-0 В химически связанном состоянии в жидких средах**1-4-6-0 В твердофазном связанном состоянии в металлгидридных системах**

М. Д. Хэмптон (США, Орlando, Университет Центральной Флориды) (ЗГР)

Б. П. Тарасов (Россия, Черноголовка, ИПХФ РАН) (МНКСР)

С. П. Габуда (Россия, Новосибирск, ИНХ СО РАН) (МРК)

В. Л. Кожеников (Россия, Екатеринбург, ИХТТ УрО РАН) (МРК)

Р. Н. Плетьев (Россия, Екатеринбург, ИХТТ УрО РАН) (МРК)

1-4-7-0 В адсорбированном состоянии на криоадсорбентах**1-4-8-0 В комбинированных системах****1-4-9-0 Новые способы хранения водорода****1-5-0-0 Методы получения водорода**

И. Ф. Кузьменко (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МНКСР)

В. В. Лукин, акад. РАН (Россия, Москва, МГУ) (РНС)

1-5-1-0 Радиолит

М. А. Прелас (США, Колумбия, Университет Миссури-Колумбия) (МРК)

1-5-2-0 Электролиз**1-5-3-0 Термохимическое разложение воды****1-5-4-0 Разложение аммиака**

В. А. Кириллов (Россия, Новосибирск, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН) (МРК)

1-5-5-0 Каталитическая конверсия (риформинг) газообразных и жидких углеводородов**1-5-6-0 Неполное окисление углеводородов****1-5-7-0 Высокотемпературный метод****1-5-8-0 Гидраты**

Р. Н. Плетьев (Россия, Екатеринбург, ИХТТ УрО РАН) (МРК)

С. П. Габуда (Россия, Новосибирск, ИНХ СО РАН) (МРК)

1-5-9-0 Бортовые конверторные устройства преобразования органических веществ в водород**1-5-10-0 Генерирование водорода на борту в реакции взаимодействия воды с различными металлами (алюминий, магний и т. д.)****1-5-10-1 Механические и электрические способы удаления окисной пленки во время реакции****1-5-10-2 Химические способы удаления окисной пленки во время реакции****1-5-10-3 Ультразвуковые способы удаления окисной пленки во время реакции****1-5-10-4 Способы увеличения удельной поверхности металлов реагентов****1-5-10-5 Термические и барические методы интенсификации реакции генерации водорода****1-5-10-6 Устройства для генерации водорода в реакции взаимодействия воды и металлов для бортового применения****1-5-10-7 Устройства для генерации водорода в реакции взаимодействия воды и металлов для бытового применения****1-5-10-8 Устройства для генерации водорода в реакции взаимодействия воды и металлов для промышленной энергетики****1-5-10-9 Физико-математические модели описания процессов генерации водорода****1-5-10-10 Перспективные направления развития метода для воплощения его на борту транспортных средств****1-5-11-0 Получение водорода из глубинного морского сероводорода**

И. М. Неклюдов (Украина, Харьков, Харьковский физико-технический институт) (МРК)

Н. А. Азаренков (Украина, Харьков, Харьковский физико-технический институт) (МРК)

В. И. Ткаченко (Украина, Харьков, Харьковский физико-технический институт) (МРК)

1-5-12-0 Новые способы получения водорода**1-6-0-0 Транспортирование водорода**

А. Г. Галеев (Россия, Сергиев Посад, ФГУП «НИИхиммаш») (МРК)

1-6-1-0 Транспортирование жидких криогенных продуктов по трубопроводам

А. М. Домашенко (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МРК)

1-6-2-0 Охлаждение магистралей криогенных систем**1-6-3-0 Неустановившиеся процессы в криогенных системах****1-7-0-0 Топливные элементы**

Б. А. Соколов (Россия, Королев, РКК «Энергия» им. С. П. Королева) (МРК)
Ю. Н. Шалимов (Россия, Воронеж, ВГТУ) (МРК)

В. П. Пахомов (Россия, Москва, РИЦ «Курчатовский институт») (МРК)

1-7-1-0 Разработка и производство топливных элементов

1-7-1-1 Мембраны для топливных элементов

1-7-1-2 Компьютерное моделирование функционирования топливных элементов

1-7-2-0 Применение топливных элементов

1-7-2-1 Устройства питания на топливных элементах с конверсией метанола в водород

1-7-3-0 Топливные элементы с предварительной обработкой водородсодержащего топлива

1-8-0-0 Конструкционные материалы

П. Г. Бережко (Россия, Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)

А. М. Полянский (Россия, С. Петербург, ООО «НПК Электронные пучковые технологии») (МРК)

В. М. Чертов (Россия, Москва) (МРК)

Ю. Н. Шалимов (Россия, Воронеж, ВГТУ) (МРК)

П. Сан-Грегуйар (Франция, Тулон-Вар, Университет Тулон-Вара) (ЗГР)

А. Т. Пономаренко (Россия, Москва, Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН) (МНКСР)

Л. В. Сивак (Россия, Пермь, ПГУ) (МНКСР)

А. А. Курдюмов (Россия, С. Петербург, СПбГУ) (МНКСР)

М. В. Гольцова (Украина, Донецк, ДонНТУ) (МНКСР)

Я. И. Бляшко (Россия, С. Петербург, АОЗТ «МНТО ИНСЭТ») (МРК)

Н. М. Власов (Россия, Подольск, НИИ НПО «Луч») (МРК)

И. И. Федик (Россия, Подольск, НИИ НПО «Луч») (МРК)

1-8-1-0 Водород в металлах и сплавах

В. А. Гольцов (Украина, Донецк, ДонНТУ) (МРК)

Л. Ф. Гольцова (Украина, Донецк, ДонНТУ) (МРК)

1-8-2-0 Водородная деградация

1-8-3-0 Системы наводороживания конструкционных материалов

1-8-4-0 Статическая и динамическая прочность материалов

Н. Н. Гердюков (Россия, Саров, ИФВ РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)

1-8-5-0 Газары. Применение газаров

1-8-6-0 Электропечи для термовакuumных процессов. Вакуумные электропечи сопротивления

Э. Н. Маржер (Россия, Москва, ОАО «ВНИИЭТО») (МРК)

1-8-7-0 Новые конструкционные материалы для объектов альтернативной энергетики

1-9-0-0 Методы получения синтез-газа

А. Я. Столяревский (Россия, Москва, РИЦ «Курчатовский институт») (МРК)

1-9-1-0 Адиабатическая конверсия природного газа

1-10-0-0 Транспортные средства и приводы на водородном топливе

Т. Гертиг (Германия, Берлин) (МРК)

А. Л. Дмитриев (Россия, С. Петербург, РИЦ «Прикладная химия») (МРК)

А. М. Домашенко (Россия, Балашиха, ОАО «Криогенмаш») (МРК)

Б. А. Соколов (Россия, Королев, РКК «Энергия» им. С. П. Королева) (МРК)

А. Ю. Раменский (Россия, Москва, «Аудит-Премьер») (МНКСР)

В. С. Соколов (Россия, С. Петербург) (МНКСР)

1-11-0-0 Водородные автозаправочные станции

1-12-0-0 Водород для энергообеспечения зданий (водородные миниэлектростанции на базе топливных элементов)



2. Термодинамический анализ в альтернативной энергетике

В. А. Хуснутдинов (Россия, Москва, РАО «ЕЭС России») (МРК)

2-1-0-0 Термодинамический анализ основных энергетических процессов в альтернативной энергетике

2-2-0-0 Эксергетический анализ основных энергетических процессов в альтернативной энергетике



3. Атомная энергетика

Ю. А. Трутнев, акад. РАН (Россия, Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (ПГР)

А. Я. Столяревский (Россия, Москва, РИЦ «Курчатовский институт») (МРК)

А. В. Ивкин (Россия, Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МНКСР)

А. Г. Чудин (Россия, Москва, Федеральное Агентство по атомной энергии РФ) (МНКСР)

В. А. Афанасьев (Россия, Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)

М. А. Прелас (США, ш. Колумбия, Университет Миссури) (МРК)

3-1-0-0 Атомно-водородная энергетика

Н. Н. Пономарев-Степной, акад. РАН (Россия, Москва, РИЦ «Курчатовский институт») (РНС)

А. Я. Столяревский (Россия, Москва, РИЦ «Курчатовский институт») (МРК)

В. Н. Фатеев (Россия, Москва, РИЦ «Курчатовский институт») (МРК)

А. Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

3-1-2-0 История атомно-водородной энергетики

Н. Н. Пономарев-Степной, акад. РАН (Россия, Москва, РИЦ «Курчатовский институт») (РНС)

А. Я. Столяревский (Россия, Москва, РИЦ «Курчатовский институт») (МРК)

А. Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

3-1-2-0 Высокотемпературные газовые реакторы (ВТГР) для производства водорода высокотемпературными ($T = 1000^\circ\text{C}$) методами

3-1-3-0 Быстрые реакторы с натриевым охлаждением (БН) для получения среднетемпературного тепла ($T = 500^\circ\text{C}$), производства синтетического газа и водорода

3-1-4-0 Быстрые реакторы со свинцовым охлаждением (БРЕСТ) как реакторы следующего поколения для получения высокотемпературного тепла ($T > 500^\circ\text{C}$)

Г. Л. Хорасанов (Россия, Обнинск, ФГУП «ГНИЦ РФ – Физико-энергетический институт им. А. И. Лейпунского») (МРК)

3-2-0-0 Атомная энергетика для транспортных средств

М. А. Казарян (Россия, Москва, ФИАИ им. П. Н. Лебедева) (МРК)

И. В. Шаманин (Россия, Томск, Томский политехнический университет) (МРК)

3-2-1-0 Радионуклидные источники тепла

3-2-2-0 Радионуклидные термоэлектрические генераторы

3-2-3-0 Термо- и радиационно-стимулированные фазовые превращения в сплавах внедрения (карбидах, нитридах, нитридогидридах, карбогидридах и гидридах переходных металлов, высокотемпературных сверхпроводящих материалах, интерметаллических соединениях)



4. Солнечная энергетика

А. Штейнфельд (Швейцария, Цюрих, Швейцарский федеральный институт технологий) (МРК)

Г. И. Исаков (Азербайджан, Баку, Институт физики НАН) (ЗГР)

И. Г. Хидиров (Узбекистан, Ташкент, Институт ядерной физики НАН Узбекистана) (МРК)

С. Геруни (Армения, Ереван, Ереванский государственный университет) (МНКСР)

С. М. Раза (Пакистан, Кветта, Университет Белуджистана) (МРК)

С. З. Ильязе (Пакистан, Кветта, Университет Белуджистана) (МРК)

А. М. Пенджиев (Туркменистан, Ашхабат-32, Туркменский политехнический институт) (МРК)

В. Ф. Гременок (Белоруссия, Минск, Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников) (МНКСР)

4-1-0-0 История солнечной энергетики

4-2-0-0 Солнечно-водородная энергетика

4-2-1-0 Материалы для солнечно-водородной энергетики

4-3-0-0 Солнечные электростанции

4-3-1-0 Кремниевые солнечные электростанции

4-3-2-0 Космические солнечные станции

4-3-3-0 Фотоэлементы

4-3-4-0 Фотовольтаический эффект в полупроводниковых структурах. Фотоэлектрические модули

4-4-0-0 Наземные солнечные станции

4-4-1-0 Солнечные коллекторы

4-5-0-0 Солнечные города

4-5-1-0 Солнечный дом

4-5-2-0 Солнечные холодильные установки

4-5-3-0 Солнечные водоподъемные системы

4-5-4-0 Гелиоэнергетические установки

4-6-0-0 Солнечный транспорт

4-7-0-0 Концентраторы солнечного излучения



5. Ветроэнергетика

И. З. Богуславский (Россия, Москва, ОЭЭП РАН) (МРК)

5-1-0-0 История ветроэнергетики

5-2-0-0 Ветро-водородная энергетика



- 5-3-0-0 Электрогенераторы для ветроэнергетики
- 5-4-0-0 Ветроэнергетические установки
- 5-5-0-0 Ветрогелиоэнергетические установки



6. Приливная энергетика и энергетика морских течений

- 6-1-0-0 История приливной энергетики
- 6-2-0-0 Энергетика морских волн
- 6-3-0-0 Энергетика морских течений



7. Геотермальная энергетика

- 7-1-0-0 История геотермальной энергетики
- 7-2-0-0 Фундаментальные исследования в области геотермальной энергетики
- 7-3-0-0 Проблемы освоения геотермальной энергии
- 7-4-0-0 Роль моделирования и мониторинга при освоении геотермальной энергии. Оценка геотермального резерва
- 7-5-0-0 Геотермальные станции
 - 7-2-1-0 Геотермальные электростанции
 - 7-2-2-0 Геотермальные тепловые станции
- 7-6-0-0 Эффективность и надежность геотермальных тепловых и электрических станций
- 7-7-0-0 Геотермальные ресурсы стран Мира и перспективы их освоения



8. Взрывная энергетика

- В. Е. Фортвов, акад. РАН (Россия, Москва, Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН) (РНС)*
- А. Л. Михайлов (Россия, Саров, ИФВ РФЯЦ ВНИИЭФ) (МРК)*
- Н. Н. Гердюков (Россия, Саров, ИФВ РФЯЦ ВНИИЭФ) (МРК)*
- А. А. Штерцер (Россия, Новосибирск, ООО «НПП «МАТЕМ»») (МРК)*
- В. Н. Герман (Россия, Саров, ИФВ РФЯЦ ВНИИЭФ) (МРК)*
- 8-1-0-0 Взрывные технологии
 - 8-2-0-0 Компьютерное моделирование задач взрывной энергетики
 - 8-2-1-0 Постановки задач взрывной энергетики
 - 8-2-2-0 Подвижные лагранжево-эйлеровы сетки
 - 8-3-0-0 Взрывная дейтериевая энергетика
 - 8-4-0-0 Взрывная энергетика для синтеза новых веществ
 - 8-4-1-0 Синтез и спекание материалов взрывом
 - 8-4-2-0 Ударно-волновое спекание материалов.
 - 8-4-3-0 Компьютерное моделирование процессов ударно-волнового спекания материалов
 - 8-5-0-0 Взрывчатые вещества
 - 8-6-0-0 Взрывные камеры
 - А. А. Штерцер (Россия, Новосибирск, ООО «НПП «МАТЕМ»») (МРК)*
 - 8-7-0-0 Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны
 - 8-8-0-0 Энергетические материалы и физика детонации
 - 8-9-0-0 Уравнения состояния и фазовые переходы



9. Энергия биомассы

- 9-1-0-0 Биогазовые установки
- 9-2-0-0 Термохимические газогенераторы



10. Малые и микрогидроэлектростанции

- С. Шатворян (Армения, Ереван, Энергетический стратегический центр) (МНКСР)*
- 10-1-0-0 Оборудование малых и микрогидроэлектростанций
 - 10-2-0-0 Деривационные микрогидроэлектростанции



11. Углеродные наноструктуры

- А. М. Липанов, акад. РАН (Россия, Ижевск, Институт прикладной механики УрО РАН) (МРК)*

- Ю. М. Шульга (Россия, Черногловка, ИПХФ РАН) (МРК)*
- В. И. Кодолов (Россия, Ижевск, Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН) (МНКСР)*
- Ю. С. Нечаев (Россия, Москва, ФГУП «ГНЦ РФ – Центральный институт черной металлургии им. И. П. Вардина») (МНКСР)*
- Б. П. Тарасов (Россия, Черногловка, ИПХФ РАН) (МНКСР)*
- Ю. Д. Третьяков, акад. РАН (Россия, Москва, ФНМ МГУ) (РНС)*
- 11-1-0-0 Наносистемы: синтез, свойства, применение
 - Е. А. Гудилин (Россия, Москва, ФНМ МГУ) (РНС)*
 - 11-2-0-0 Фуллереновые структуры и углеродные наноматериалы для теплоизоляции
 - 11-3-0-0 Фуллереновые структуры и углеродные наноматериалы для сенсоров водорода
 - М. В. Воробьева (Россия, Москва, ГИРЕДМЕТ) (МРК)*
 - В. М. Арутюнян, акад. НАН Армении (Армения, Ереван, Ереванский государственный университет) (РНС)*
 - 11-4-0-0 Компьютерное моделирование синтеза углеродных наноматериалов с заданными свойствами
 - 11-5-0-0 Углеродные наноструктуры для автотранспорта



12. Катализ

- З. Р. Исмагилов (Россия, Новосибирск, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН) (МРК)*
- С. М. Алдошин, акад. РАН (Россия, ИПХФ РАН, Черногловка, Россия) (РНС)*
- В. Н. Пармон, акад. РАН (Россия, Новосибирск, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН) (РНС)*
- В. А. Кириллов (Россия, Новосибирск, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН) (МРК)*
- О. Н. Ефимов (Россия, Черногловка, ИПХФ РАН) (МРК)*
- 12-1-0-0 Каталитические методы синтеза альтернативного топлива
 - 12-2-0-0 Катализ в совмещенных схемах «производство энергии и получение полезных продуктов из природного газа»
 - 12-3-0-0 Катализ в генерации рабочего тела в газотурбинных установках
 - 12-4-0-0 Катализ в топливных элементах
 - 12-5-0-0 Катализ в процессах получения синтез-газов и водорода
 - 12-6-0-0 Каталитические методы очистки водорода
 - 12-7-0-0 Катализ в очистке промышленных газовых выбросов энергетических систем
 - 12-8-0-0 Катализ в системах очистки технических вод
 - 12-9-0-0 Фотокаталитические и электрокаталитические методы получения водорода
 - 12-10-0-0 Разработка и исследование свойств материалов для формирования каталитических слоев в топливных элементах
 - 12-11-0-0 О механизмах каталитического действия. Влияние природы металлов и степени их окисления на каталитическую активность
 - 12-12-0-0 Нанокompозиты для применения в качестве катализаторов. Влияние размерного фактора на каталитическую активность
 - 12-13-0-0 Альтернативные катализаторы без применения платины
 - 12-14-0-0 Проблемы отравления катализаторов
 - 12-15-0-0 Носители катализаторов: дизайн, синтез, свойства
 - 12-16-0-0 Каталитические слои для топливных элементов в планарном исполнении
 - 12-17-0-0 Золь-гель метод для получения катализаторов и носителей катализаторов



13. Термоградиентная энергетика

- В. А. Хуснутдинов (Россия, Москва, РАО «ЕЭС России») (МРК)*



14. Ледниковая энергетика

- 14-1-0-0 Применение льда в энергетике. Ледяные электростанции

14-2-0-0 Использование холода вечной мерзлоты для термостатирования бытовых и технических объектов

14-3-0-0 Физико-химические свойства льда

14-4-0-0 Теплофизические свойства льда

14-5-0-0 Термодинамические основы получения и применения льда

14-6-0-0 Оборудование для исследования льда

14-7-0-0 Установки для получения льда

14-8-0-0 Способы и механизмы экстренного вскрытия льда для спасения под водой

14-9-0-0 Бинарный лед и его применение

А. Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

14-10-0-0 Применение льда для создания инженерно-технических и архитектурных сооружений

14-11-0-0 Динамика и прочность льда. Динамика хрупкого разрушения. Экспериментальные методы динамической механики разрушения льда

14-12-0-0 Численные и смешанные численно-экспериментальные методы динамической механики разрушения льда

14-13-0-0 Способы удаления ледяных покрытий на водных объектах

14-14-0-0 Аккумулирование холода и применение энергии льда

14-15-0-0 Транспортировка айсбергов и получение пресной воды



15. Термоядерная энергетика

В. Н. Лобанов (Россия, Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)

15-1-0-0 Исследования в области управляемого термоядерного синтеза

15-2-0-0 Рентгеновский термоядерный синтез

15-3-0-0 Пучковый термоядерный синтез

15-4-0-0 Инерциальный термоядерный синтез

15-5-0-0 Изотопный эффект

15-6-0-0 Криогенные тритиевые мишени

15-7-0-0 Мишени высокого давления для исследования процессов мюонного катализа ядерных реакций синтеза

15-8-0-0 Международный проект термоядерного энергетического реактора ИТЭР

15-9-0-0 Радиологическая защита и ядерная безопасность

15-10-0-0 Производство радиоизотопов и их применение

М. А. Казарян (Россия, Москва, ФИАН им. Лебедева) (МРК)

15-11-0-0 Топливный цикл и экология

15-12-0-0 Проектирование, строительство и эксплуатация ядерных исследовательских и энергетических реакторов

15-13-0-0 Промышленное производство компонентов и материалов, необходимых для использования в ядерных реакторах и их топливных циклах

15-14-0-0 Снятие с эксплуатации, дезактивация и обращение с отходами энергетических реакторов

15-15-0-0 Исследования в области технологии производства лазеров и их применения

15-16-0-0 Системы ТОКАМАК

15-17-0-0 Промежуточные системы с магнитным удержанием



16. Криогенные и пневматические транспортные средства

А. Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

16-1-0-0 Криогенный азотный транспорт

16-2-0-0 Автомобили на инертных газах для опасных объектов (пожарные, служебные аэропортов,

складов горючесмазочных материалов, для взрывоопасных химических производств и др.)

16-3-0-0 Пневматические транспортные средства



17. Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики

17-1-0-0 Аккумулирование электрической энергии

17-2-0-0 Сверхпроводящие материалы. Сверхпроводимость. Сверхпроводимость в энергетике

17-3-0-0 Новые циклы и схемы термотрансформаторов

17-4-0-0 Проблемы освещения мегаполисов



18. Применение гелия и специальных материалов в транспортных средствах

Ю. А. Рыжов, акад. РАН (Россия, Москва, Международный инженерный университет) (РНС)

18-1-0-0 Дирижабли для перевозки крупногабаритных грузов

18-2-0-0 Дирижабли для контроля за чрезвычайными ситуациями в мегаполисах: автоинспекция, пожарная безопасность, антитерроризм, наблюдение за техническим и экологическим состоянием промышленных зданий и сооружений. Энергонадзор (контроль тепловых утечек зданий в масштабе города)

18-3-0-0 Пожарные, нейтрализационные, полицейские дирижабли



19. Ювенильный водород в процессах геотектоники и геохимии

С. В. Дигонский (Россия, Екатеринбург, ФГУП «Урангеологоразведка») (МРК)

В. Л. Сывороткин (Россия, Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова) (МРК)

19-1-0-0 Роль водорода в химическом строении мироздания

19-2-0-0 Движущие силы развития Земли и планет

19-3-0-0 Водород в ядре Земли

19-4-0-0 Геология и геохимия природных газов зон глубинных разломов

19-5-0-0 Транспорт ювенильного водорода через толщу Земли и формирование электроразряженных зон

19-6-0-0 Природный синтез углеродистых веществ

19-7-0-0 Глубинная дегазация Земли, глобальные катастрофы и аномальные явления



20. Бортовые аккумуляторы энергии

20-1-0-0 Тепловые аккумуляторы энергии

А. Л. Гусев (Россия, Саров, НТЦ «ТАТА»)

20-1-1-0 Температура выше 273 К

20-1-2-0 Температура ниже 273 К

20-1-3-0 Температура ниже 77 К

20-2-0-0 Маховичные аккумуляторы энергии

20-3-0-0 Электрические аккумуляторы энергии

20-4-0-0 Пружинные аккумуляторы энергии

20-5-0-0 Пневматические аккумуляторы энергии

20-6-0-0 Химические аккумуляторы энергии



21. Законодательная база

П. В. Шелищ (Россия, Москва, Государственная Дума РФ, президент НАВЭ) (МНКР)

21-1-0-0 Законодательная база альтернативной энергетики в России

21-2-0-0 Законодательное обеспечение инновационного развития водородной энергетики

21-3-0-0 Законодательная база альтернативной энергетики стран СНГ

21-4-0-0 Законодательная база экологии



22. Экономические аспекты

22-1-0-0 Инвестиционная привлекательность различных стран мира и фирм

22-2-0-0 Запасы традиционных энергоресурсов стран экспортеров и мировые запасы

22-3-0-0 Государственные научно-технические программы развития водородной энергетики

22-4-0-0 Экономический анализ

В. А. Хуснутдинов (Россия, Москва, РАО «ЕЭС России») (МРК)

22-5-0-0 Бизнес-планирование



23. Энергетика и экология

О. Л. Физговский (Израиль, Мизгал Ха'Емек, Израильский исследовательский центр «Polutate») (МРК)

М. В. Воробьева (Россия, Москва, ГИРЕДМЕТ) (МРК)

23-1-0-0 Парниковый эффект

23-2-0-0 Экологические проблемы мегаполисов

23-3-0-0 Экология воздушной среды и космического пространства

23-4-0-0 Экология водных ресурсов

23-5-0-0 Проблемы вредных выбросов в атмосферу тепловыми электрическими станциями

23-6-0-0 Проблемы загрязнения почвы традиционными энергоносителями

23-7-0-0 Экологический туризм и экоккурорты

23-8-0-0 Проблемы переработки промышленных и бытовых отходов



24. Энергоэффективные способы и устройства разделения и очистки агрессивных газовых смесей

А. Л. Гусев (Россия, Саратов, НТЦ «ТАТА») (МРК)

М. А. Казарян (Россия, Москва, ФИАН им. П. Н. Лебедева) (МРК)

А. А. Боброва (Россия, Саратов, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)



25. Работы аспирантов и соискателей ученой степени



26. Образование и научно-исследовательские центры

Л. А. Илькаева (Россия, Саратов, РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МНКСР)

Б. Ф. Реутов (Россия, Москва, Федеральное агентство образования и науки РФ) (МРК)

А. В. Чувиковский (Россия, Саратов, ИПК РФЯЦ-ВНИИЭФ) (МРК)

Ю. П. Щербак (Россия, Саратов, СарФТИ) (МНКСР)

Ж.-П. Концен (Бельгия, Кармановский институт гидрогазодинамики) (МРК)

26-1-0-0 Образовательные программы в области водородной экономики

26-2-0-0 Водородные технопарки, наукограды

26-3-0-0 Молодежь в науке и технике



27. Информация

А. И. Саликов (Россия, Москва, ДОР ЦНИИатоминформ) (МНКСР)

Е. М. Тарараева (Россия, Москва, ДОР ЦНИИатоминформ) (МНКСР)

Е. А. Гудилин (Россия, Москва, ФНМ МГУ им. М. В. Ломоносова) (РНС)

Т. Н. Кондырина (Россия, Саратов, НТЦ «ТАТА») (МРК)

27-1-0-0 Периодические издания

27-2-0-0 Интернет-ресурсы

27-3-0-0 Научные биографии ученых мира

27-4-0-0 Научные фонды, научные проекты

27-5-0-0 Международные научные конференции

27-6-0-0 Рекламные материалы инвестиционных фирм и фирм производителей

27-7-0-0 Новые научные книги

27-8-0-0 Патенты

27-9-0-0 Энциклопедия альтернативной энергетики. Термины и определения

27-10-0-0 Отзывы, письма в редакцию, краткие сообщения

27-11-0-0 Обращения членов редакционного научного совета

Сверхсрочная публикация в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология»

По просьбам авторов редакцией Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» предоставляется возможность сверхсрочной публикации рукописей объемом до 9 страниц.

Для того, чтобы воспользоваться услугой сверхсрочной публикации, необходимо **написать заявление** в редакцию и **подготовить рукопись и сопроводительные документы в соответствии с правилами оформления рукописей.**

В случае публикации рукописи автора(ов), воспользовавшихся услугой сверхсрочной публикации ранее установленного срока, дополнительная плата не взимается.

В случае отсутствия заявления и в случае, если рукопись публикуется раньше 60 дней, плата не взимается.

В случае превышения объема рукописи 9 страниц стоимость услуги увеличивается на 25 %.

Услуга сверхсрочной публикации включает следующие работы:

- 1) рассмотрение возможности публикации рукописи на научно-техническом совете редакции журнала;
- 2) в случае получения положительного решения рукопись проходит рецензирование (5 рецензентов);
- 3) после получения положительных отзывов рецензентов принимается окончательное решение о возможности опубликования статьи в журнале;
- 4) размещение интернет-версии статьи (развернутая аннотация) на сайтах информационной системы «Водород» (<http://www.hydrogen.ru>, <http://isjaee.hydrogen.ru>)

- 5) структурирование рукописи;
- 6) научное редактирование;
- 7) литературное редактирование, корректура;
- 8) верстка статьи в журнале и графическое оформление;
- 9) направление РКФ-версии статьи электронной почтой для авторской правки (срок оговаривается заранее). На согласование РКФ-версии автору отводится 48 ч. В случае задержки ответа от автора срок публикации увеличивается на количество задержанных дней;
- 10) внесение авторских правок и замечаний;
- 11) пересылка автору окончательной РКФ-версии статьи в день от указанного срока и отправка срочной почтой **2 твердых копий журнала** со статьей автора(ов) в день выхода журнала.

Стоимость услуги сверхсрочной публикации

Срок публикации, дней	Стоимость, руб.	Срок публикации, дней	Стоимость, руб.
15	10000	40	5000
20	9000	45	4000
25	8000	50	3000
30	7000	55	2000
35	6000	60 и более	бесплатно





1. Hydrogen economy

F. Karaosmanoglu (Turkey, Istanbul, Istanbul Technical University) (IEB)

Z. Sen (Turkey, Istanbul, Istanbul Technical University) (IEB)

1-1-0-0 History of hydrogen economy

T. N. Veziroglu (USA, Miami, IAHE, UNIDO-ICHET) (HECH)

A. G. Galeev (Russia, Sergiev Posad, JSC "NIIHIMMASH") (IEB)

1-2-0-0 Safety of hydrogen energy

A. G. Galeev (Russia, Sergiev Posad, JSC "NIIHIMMASH") (IEB)

A. L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

J. Kleperis (Latvia, Riga, University of Latvia) (IEB)

L. F. Belovodskiy (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEAB)

1-2-1-0 Hydrogen recombinators

A. L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

1-2-2-0 Systems of inert gas blowing off

1-2-3-0 Ensuring of the safe operation of cryogenic systems

1-2-4-0 Safe application of hydrogen on board the vehicle

1-3-0-0 Gas analytical systems and hydrogen sensors

J. Kleperis (Latvia, Riga, University of Latvia) (IEB)

A. M. Polyansky (Russia, S.-Petersburg, OOO "Electronic & Beam Technologies Ltd.") (IEB)

V. M. Aroutiounian, Academician NAS of Armenia (Armenia, Yerevan, Yerevan State University) (SEB)

J. Schoonman (Netherlands, Delft, Delft University of Technology) (IEAB)

L. I. Trakhtenberg (Russia, Moscow, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS) (IEB)

1-4-0-0 Hydrogen storage

J. Kleperis (Latvia, Riga, University of Latvia) (IEB)

O. N. Srivastava (India, Varanasi, Banaras Hindu University) (IEB)

S. M. Aldoshin, Academician RAS (Russia, Chernogolovka, IPCP RAS) (SEB)

B. P. Tarasov (Russia, Chernogolovka, IPCP RAS) (IEB)

1-4-1-0 Hydrogen storage in carbon nanosystems

O. N. Efimov (Russia, Chernogolovka, IPCP RAS) (IEB)

B. K. Gupta (India, Varanasi, Banaras Hindu University) (IEB)

A. V. Vakhroushev (Russia, Izhevsk, Institute of Applied Mechanics of Ural branch of RAS) (IEB)

1-4-2-0 Hydrogen storage in an encapsulated gaseous state: in microspheres, in foam metals, in zeolites and others

V. S. Kogan (Ukraine, Khar'kov, NSC Kharkov Institute of Physics and Technology) (IEB)

A. F. Chabak (Russia, Moscow, Academy of perspective technologies) (IEB)

E. F. Medvedev (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEB)

1-4-3-0 Hydrogen storage in gaseous state under pressure

A. S. Koroteev, Academician RAS (Russia, Moscow, Keldysh Research Center) (SEB)

1-4-3-1 Hydrogen storage in gaseous state in large reservoirs

1-4-3-2 Hydrogen storage in gaseous state in tank

1-4-4-0 Hydrogen storage in liquid state

A. M. Arkharov (Russia, Moscow, Bauman Moscow State Technical University) (IEB)

A. M. Domashenko (Russia, Balashikha, JSC "Cryogenmash") (IEB)

V. I. Kupriyanov (Russia, Balashikha, JSC "Cryogenmash") (IEB)

A. A. Makarov (Russia, Sergiev Posad, JSC "NIIHIMMASH") (IEB)

G. G. Shevyakov (Russia, Balashikha, JSC "Cryogenmash") (IEB)

V. S. Travkin (USA, Los Angeles, University of California) (IEB)

V. S. Kogan (Ukraine, Khar'kov, NSC Kharkov Institute of Physics and Technology) (IEB)

I. F. Kuz'menko (Russia, Balashikha, JSC "Cryogenmash") (IEAB)

A. G. Galeev (Russia, Sergiev Posad, JSC "NIIHIMMASH") (IEB)

1-4-4-1 Hydrogen storage in cryogenic liquid state in large reservoirs

1-4-4-2 Hydrogen storage in cryogenic liquid state on board the vehicles

B. A. Sokolov (Russia, Korolyov, S. P. Korolyov Energia RSC) (IEB)

1-4-5-0 Hydrogen storage in chemically-bonded state in liquid media

1-4-6-0 Hydrogen storage in solid phase state in metal hydride systems

M. D. Hampton (USA, Orlando, University of Central Florida) (DECH)

B. P. Tarasov (Russia, Chernogolovka, IPCP RAS) (IEB)

S. P. Gabuda (Russia, Novosibirsk, IIC SO RAS) (IEB)

V. L. Kozhevnikov (Russia, Ekaterinburg, ISSC Ural Branch of RAS) (IEB)

R. N. Pietnev (Russia, Ekaterinburg, ISSC Ural Branch of RAS) (IEB)

1-4-7-0 Hydrogen storage in combined systems

1-4-8-0 Hydrogen storage in adsorbed state in cryogenic adsorbents

1-4-9-0 Novel methods of hydrogen storage

1-5-0-0 Hydrogen production methods

I. F. Kuz'menko (Russia, Balashikha, JSC "Cryogenmash") (IEAB)

V. V. Lunin, Academician RAS (Russia, Moscow, M. V. Lomonosov MSU)

1-5-1-0 Radiolysis

M. A. Prelas (USA, Columbia, University of Missouri-Columbia) (IEB)

1-5-2-0 Electrolysis

1-5-3-0 Hydrogen production via thermochemical dissociation of water

1-5-4-0 Hydrogen production by ammonia decomposition

V. A. Kirillov (Russia, Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis) (IEB)

1-5-5-0 Method of catalytic conversion (reforming) of gaseous and liquid hydrocarbons

1-5-6-0 Hydrogen production by partial oxidation of hydrocarbons

1-5-7-0 High-temperature process for hydrogen production

1-5-8-0 Hydrates

R. N. Pietnev (Russia, Ekaterinburg, ISSC Ural Branch of RAS) (IEB)

S. P. Gabuda (Russia, Novosibirsk, IIC SO RAS) (IEB)

1-5-9-0 Hydrogen production on board of the vehicle from organic fuels

1-5-10-0 on board hydrogen production via reaction of interaction of water and metals (aluminium, magnesium etc.)

1-5-10-1 Mechanic and electric methods of removal of oxide layer during reaction

1-5-10-2 Chemical methods of removal of oxide layer during reaction

1-5-10-3 Ultrasonic methods of removal of oxide layer during reaction

1-5-10-4 Methods of increase of specific surface of metals

1-5-10-5 Thermal and pressure methods of intensification of hydrogen production

1-5-10-6 Kevides for on board hydrogen production via reaction of interaction of water and metals

1-5-10-7 Kevides for hydrogen production via reaction of interaction of water and metals for domestic applications

1-5-10-8 Kevides for hydrogen production via reaction of interaction of water and metals for commercial applications

1-5-10-9 Physico-mathematical model of processes of hydrogen production

1-5-10-10 Novel lines of development of method for on-board application

1-5-11-0 Hydrogen production from deep-sea hydrogen sulphide

I. M. Nehlyudov (Ukraine, Khar'kov, Khar'kov Physical Technical Institute) (IEB)

N. A. Azarenkov (Ukraine, Khar'kov, Khar'kov Physical Technical Institute) (IEB)

V. I. Tkachenko (Ukraine, Khar'kov, Khar'kov Physical Technical Institute) (IEB)

1-5-11-0 Novel hydrogen production methods

1-6-0-0 Hydrogen transport

A. G. Galeev (Russia, Sergiev Posad, JSC "NIIHIMMASH") (IEB)

1-6-1-0 Transport of liquid cryogenic products by pipelines

- A. M. Domashenko** (Russia, Balashikha, JSC "Cryogenmash") (IEB)
 1-6-2-0 Cooling of cryogenic system mains
 1-6-3-0 Transient processes in cryogenic systems

1-7-0-0 Fuel cells

- B. A. Sokolov** (Russia, Korolyov, S. P. Korolyov Energia RSC) (IEB)
Yu. N. Shalimov (Russia, Voronezh, VSTU) (IEB)
V. P. Pakhomov (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (IEB)
 1-7-1-0 Research and production of fuel cells
 1-7-1-1 Membranes for fuel cells
 1-7-1-2 Computer simulation of fuel cell operation
 1-7-2-0 Fuel cells application
 1-7-2-1 Power supply on fuel cells with methanol conversion for portable devices
 1-7-3-0 Fuel cells with hydrogenous fuel pre-processing

1-8-0-0 Structural materials

- P. G. Bereztko** (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEB)
A. M. Polyansky (Russia, S. Petersburg, OOO "Electronic & Beam Technologies Ltd.") (IEB)
V. M. Chertov (Russia, Moscow) (IEB)
Yu. N. Shalimov (Russia, Voronezh, VSTU) (IEB)
P. Saint-Gregoire (France, Université de Toulon et du Var) (DECH)
F. A. Lewis (Great Britain, Belfast, The Queen's University of Belfast) (SEB)
A. T. Ponomarenko (Russia, Moscow, SRI SIA "Luch") (IEB)
L. V. Spivak (Russia, Perm', Perm' State University) (IEAB)
M. V. Gol'tsova (Ukraine, Donetsk, Donetsk STU) (IEAB)
N. M. Vlasov (Russia, Podol'sk, SRI SIA "Luch") (IEB)
I. I. Fedik (Russia, Podol'sk, SRI SIA "Luch") (IEB)
 1-8-1-0 Hydrogen in metals and alloys
V. A. Gol'tsov (Ukraine, Donetsk, DonSTU) (IEB)
L. F. Gol'tsova (Ukraine, Donetsk, DonSTU) (IEB)
 1-8-2-0 Hydrogen degradation
 1-8-3-0 Structural materials hydrogenation systems
 1-8-4-0 Static and dynamic strength of structural materials
N. N. Gerdyukov (Russia, Sarov, Institute of Experimental Gasdynamics and Physics of Explosion RFNC-VNIIEF) (IEB)
 1-8-5-0 Gasars. Application of gasars in marine and air fleet, motor-car construction
 1-8-6-0 Electrical furnaces for thermovacuum processes
E. N. Marmer (Moscow, VNIIEO)
 1-8-7-0 New structural materials for renewable energy structures

1-9-0-0 Synthesis-gas production methods

- A. Ya. Stolyarevskiy** (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (IEB)
 1-9-1-0 Adiabatic conversion of the natural gas

1-10-0-0 Hydrogen fuel vehicles and engines

- T. Gaertig** (Germany, Berlin) (IEB)
A. L. Dmitriev (Russia, S. Petersburg, RSC "Applied Chemistry") (IEB)
A. M. Domashenko (Russia, Balashikha, JSC "Cryogenmash") (IEB)
B. A. Sokolov (Russia, Korolyov, S. P. Korolyov Energia RSC) (IEB)
A. Yu. Ramenskiy (Russia, Moscow, Audit-Premier) (IEAB)
V. S. Sokolov (Russia, S. Petersburg) (IEAB)

1-11-0-0 Hydrogen filling stations

- 1-12-0-0 Hydrogen for providing buildings, structures and houses with energy. Micro hydrogen power plants based on fuel cells**



2. Thermodynamic analysis in renewable energy

- V. A. Khusnutdinov** (Russia, Moscow, RAO UES of Russia) (IEB)
2-1-0-0 Thermodynamic analysis of basic energy generation processes in alternative energy
2-2-0-0 Exergetic analysis of basic energy generation processes in alternative energy



3. Atomic energy

- Yu. A. Trutnev**, Academician RAS (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (HECH)
A. Ya. Stolyarevskiy (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (IEB)
A. V. Iukin (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEAB)
A. G. Chudin (Russia, Moscow, Federal Agency for Nuclear Energy) (IEAB)

- V. A. Afanas'ev** (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEB)
M. A. Prelas (USA, Columbia, University of Missouri) (IEB)

3-1-0-0 Atomic-hydrogen energy

- N. N. Ponomaryov-Stepnoy**, Academician RAS (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (SEB)
A. Ya. Stolyarevskiy (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (IEB)
V. N. Fateev (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (IEB)
A. L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")
 3-1-1-0 History of atomic-hydrogen energy
N. N. Ponomaryov-Stepnoy, Academician RAS (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (SEB)
A. Ya. Stolyarevskiy (Russia, Moscow, RRC "Kurchatov Institute") (IEB)
A. L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")
 3-1-2-0 High-temperature gas reactors (HTGR) for hydrogen production via high-temperature processes
 3-1-3-0 Fast reactors with sodium cooling (SC) to produce mid-temperature heat, and synthesis gas and hydrogen
 3-1-4-0 Fast reactors with lead cooling as reactors of future generation to produce high-temperature heat
G. L. Khorasanov (Obninsk, SSC of the RF - Institute for Physics and Power Engineering Named After A. I. Leypunsky) (IEB)

3-2-0-0 Atomic energy for vehicles

- M. A. Kazaryan** (Russia, Moscow, P. N. Lebedev FIAN) (IEB)
I. V. Shamanin (Russia, Tomsk, Tomsk Polytechnical University) (IEB)
 3-2-1-0 Radionuclide heat sources
 3-2-2-0 Radionuclide thermoelectric generators
 3-2-3-0 Thermo- and radiation-stimulated phase transformation in alloys incorporated (carbides, nitrides, nitrides-hydrides, carbonylhydrides and hydrides of transition metals, high-temperature, super-conducting materials, intermetallic composition)



4. Solar energy

- A. Steinfield** (Switzerland, Zurich, ETH-Swiss Federal Institute) (IEB)
G. I. Isakov (Azerbaijan, Baku, Institute of Physics of NAS of Azerbaijan) (DECH)
I. G. Khidirov (Uzbekistan, Tashkent, Institute of Nuclear Physics of NAS of Uzbekistan) (IEB)
S. Geruny (Armenia, Yerevan, Yerevan State University) (IEB)
S. M. Raza (Pakistan, Quetta, University Of Balochistan) (IEB)
S. Z. Piyas (Pakistan, Quetta, University Of Balochistan) (IEB)
A. M. Pendjiev (Turkmenistan, Ashkhabat-32, Turkmenian polytechnic institute) (IEB)
V. F. Gremenok (Belorussia, Minsk, Joined Institute of Solid State and Semi-conductor Physics) (IEAB)
4-1-0-0 History of solar energy
4-2-0-0 Solar-hydrogen energy
 4-2-1-0 Materials for solar-hydrogen energy
4-3-0-0 Solar power plants
 4-3-1-0 Silicone solar thermal electric plants
 4-3-2-0 Space solar stations
 4-3-3-0 Photoelectric cell
 4-3-4-0 Photovoltaic effect in semiconductor structures. Photoelectric modules
4-4-0-0 Ground solar stations
 4-4-1-0 Solar collectors
4-5-0-0 Solar cities
 4-5-1-0 Solar buildings
 4-5-2-0 Solar refrigerators
 4-5-3-0 Solar water-lifting systems
 4-5-4-0 Solar energy units
4-6-0-0 Solar transport
4-7-0-0 Solar radiation concentrators



5. Wind energy

- I. Z. Boguslavskiy** (Russia, Moscow, DBREPE RAS) (IEB)
5-1-0-0 History of wind energy
5-2-0-0 Hydrogen-wind energy
5-3-0-0 Electric generators for wind energy
5-4-0-0 Wind energy plants
5-5-0-0 Wind-solar energy plants





6. Tide energy and sea tide energy

- 6-1-0-0 History of energy of tides
- 6-2-0-0 Sea waves energy
- 6-3-0-0 Sea tide energy



7. Geothermal energy

- 7-1-0-0 History of geothermal energy
- 7-2-0-0 Basic research into geothermal energy
- 7-3-0-0 Problems of geothermal energy assimilation
- 7-4-0-0 Role of modeling and monitoring in geothermal energy assimilation. Appraisal of geothermal resources
- 7-5-0-0 Geothermal plants
 - 7-5-1-0 Geothermal power plants
 - 7-5-2-0 Geothermal heat plants
- 7-6-0-0 Efficiency and reliability of geothermal heat and power plants. Major ways to improve the efficiency of geothermal heat and power plants
- 7-7-0-0 Geothermal resources of world countries and prospects of their development



8. Explosion energy

- V. E. Fortov, Academician RAS (Russia, Moscow, Institute of thermal physics of extremal state RAS) (SEB)*
A. L. Mikhailov (Russia, Sarov, Institute of Experimental Gasdynamics and Physics of Explosion RFNC-VNIIEF) (IEB)
N. N. Gerdyukov (Russia, Sarov, Institute of Experimental Gasdynamics and Physics of Explosion RFNC-VNIIEF) (IEB)
A. A. Sterzer (Russia, Novosibirsk, MATEM Co. Ltd) (IEB)
V. N. German (Russia, Sarov, Institute of Experimental Gasdynamics and Physics of Explosion RFNC-VNIIEF) (IEB)
- 8-1-0-0 Explosion technologies
 - 8-2-0-0 Computer simulation of problems for explosion energy
 - 8-1-1-0 Setting up problems for explosion energy
 - 8-1-2-0 Mobile Lagrangian and Euler grids
 - 8-3-0-0 Explosion deuterium energy
 - 8-4-0-0 Explosion energy for syntheses of new materials
 - 8-4-1-0 Materials synthesis and sticking by the explosion
 - 8-4-2-0 Shock-wave sticking
 - 8-4-3-0 Computer modelling of processes of material shock-wave sticking
 - 8-5-0-0 Explosives
 - 8-6-0-0 Blasting chambers
 - A. A. Sterzer (Russia, Novosibirsk, MATEM Co. Ltd) (IEB)*
 - 8-7-0-0 Extremal state of matter. Detonation. Shock waves
 - 8-8-0-0 Energy materials and physics of detonation
 - 8-9-0-0 Equations of the state and phase transition



9. Energy of biomass

- S. A. Markov (USA, Greencastle, DePauw University) (IEB)*
- 9-1-0-0 Biogas plants
 - 9-2-0-0 Thermochemical gas generators



10. Small and micro hydro-power plants

- S. Shatvoryan (Armenia, Yerevan, Energy Strategy Center) (IEB)*
- 10-1-0-0 Equipment for small and micro hydro-power plants (HPP)
 - 10-2-0-0 Derivation micro hydro-power plants



11. Carbon nanostructures

- A. M. Lipanov, Academician RAS (Russia, Izhevsk, Institute of Applied Mechanics UB RAS) (IEB)*

- Yu. M. Shul'ga (Russia, Chernogolovka, JSC "Cryogenmash") (IEB)*
V. I. Kodolov (Russia, Izhevsk, BRHE Centre of Chemical Physics and Mesoscopy) (IEAB)

- Yu. S. Nechaev (Russia, Moscow, Bardin Research Institute of the Ferrous-Metals Industry) (IEAB)*

- B. P. Tarasov (Chernogolovka, IPCC RAS) (IEAB)*

- Yu. D. Tretyakov, Academician RAS (Russia, Moscow, FMS MSU) (SEB)*

11-1-0-0 Nanosystems: synthesis, properties, and application

- E. A. Goodilin, Member Corresponding RAS (Russia, Moscow, FMS MSU) (SEB)*

11-2-0-0 Fullerene structures and carbon nanomaterials for heat insulation

11-3-0-0 Fullerene structures and carbon nanomaterials for hydrogen sensors

- M. V. Vorobiova (Russia, Moscow, GIREDMET) (IEAB)*

- V. M. Aroutiounian, Academician NAS of Armenia (Armenia, Yerevan, Yerevan State University) (SEB)*

11-4-0-0 Computer simulation of synthesis of carbon nanomaterials with specified properties

11-5-0-0 Carbon nanostructures for vehicles



12. Catalysis for renewable energy

- Z. R. Ismagilov (Russia, Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis) (IEB)*

- S. M. Aldoshin, Academician RAS (Russia, Chernogolovka, IPCC RAS) (SEB)*

- V. N. Parmon, Academician RAS (Russia, Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis of SD RAS) (SEB)*

- V. A. Kirillov (Russia, Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis of SD RAS) (IEB)*

- O. N. Efimov (Russia, Chernogolovka, IPCC RAS) (IEB)*

12-1-0-0 Catalytic methods for synthesis of alternative fuel

12-2-0-0 Catalysis in combined schemes «energy generation and production of useful products from natural gas»

12-3-0-0 Catalysis in generation of working fluid in gas turbines as an effective alternative flare generation method

12-4-0-0 Catalysis of fuel cells

12-5-0-0 Catalysis in processes of production of synthesis gas and hydrogen

12-6-0-0 Catalytic methods of hydrogen treatment

12-7-0-0 Catalysis in treating of power reactor waste gases

12-8-0-0 Catalysis in process water treatment systems

12-9-0-0 Photocatalytic and electrocatalytic methods for hydrogen production

12-10-0-0 Development and study of material properties to form catalytic layers in fuel cells

12-11-0-0 On mechanism of catalytic action. Effect of metal nature and degree of oxidation thereof on catalytic activity

12-12-0-0 Nanocomposites for application as catalysts. Effect of dimension factor on catalytic activity

12-13-0-0 Alternative catalysts with no platinum

12-14-0-0 Problems of catalyst poisoning

12-15-0-0 Catalyst carriers: design, synthesis, and properties

12-16-0-0 Catalytic layers for fuel cells in planar design

12-17-0-0 Sol-gel process for production of catalysts and catalyst carriers



13. Thermogradient energy

- V. A. Khusnutdinov (Russia, Moscow, RAO UES of Russia) (IEB)*



14. Ice energy

- 14-1-0-0 Application of ice in energy. Glacial power stations

- 14-2-0-0 Application of cold of permafrost for thermostatic control of domestic and process structures
- 14-3-0-0 Physical and chemical properties of ice
- 14-4-0-0 Thermal properties of ice
- 14-5-0-0 Thermodynamic basis for production and application of ice
- 14-6-0-0 Equipment for ice testing
- 14-7-0-0 Facilities for ice production
- 14-8-0-0 Methods and machinery for ice emergent break up for safety depth devices and over-land vehicles undergoing disaster
- 14-9-0-0 Binary ice in science and technique

A. L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

- 14-10-0-0 Application of ice for construction of engineering and technical, and architecture structures
- 14-11-0-0 Ice dynamics and strength. Embrittlement dynamics. Experimental methods of ice breaking up dynamic mechanics
- 14-12-0-0 Numerical and combined numerical and experimental methods of ice breaking up dynamic mechanics
- 14-13-0-0 Techniques for removing ice from water reservoirs
- 14-14-0-0 Cold storage and application
- 14-15-0-0 Transport of icebergs and production of fresh water



15. Thermonuclear energy

V. N. Lobanov (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEB)

- 15-1-0-0 Investigations on the controlled thermonuclear fusion
 - 15-2-0-0 X-ray thermonuclear fusion
 - 15-3-0-0 Beam fusion
 - 15-4-0-0 Inertial fusion
 - 15-5-0-0 Isotope effect
 - 15-6-0-0 Cryogenic tritium targets
 - 15-7-0-0 High-pressure targets designed for research of nuon catalysis processes in nuclear fusion
 - 15-8-0-0 International project of thermonuclear fusion reactor, ITER
 - 15-9-0-0 Radiological protection and nuclear security
 - 15-10-0-0 Production of radioisotopes and application
- M. A. Kazaryan (Russia, Moscow, FIAN Lebedev Institute of Physics of RAS) (IEB)*
- 15-11-0-0 Fuel cycle and ecology
 - 15-12-0-0 Design, construction and maintenance of nuclear research and power reactors
 - 15-13-0-0 Production of components and materials required for application in nuclear reactors and fuel cycles thereof
 - 15-14-0-0 TOKAMAK systems
 - 15-15-0-0 Auxiliary magnetocumulative systems



16. Cryogenic and pneumatic vehicles

A. L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

- 16-1-0-0 Cryogenic nitrogen transport
- 16-2-0-0 Inert gas-based cryogenic vehicles for hazardous structures: fire engines, air port auxiliary vehicles, fuel and lubricant storage, vehicles in dangerously explosive chemical production
- 16-3-0-0 Pneumatic vehicles



17. Basic problems of energy and renewable energy

- 17-1-0-0 Electric energy storage
- 17-2-0-0 Superconductive materials. Superconductivity. Superconductivity of energy
- 17-3-0-0 New cycles and schemes for thermotransformers
- 17-4-0-0 Problems of megapolise illumination



18. Application of helium and special materials in vehicles

Yu. A. Ryjov, Academician RAS (Russia, Moscow, International University of Engineering) (SEB)

- 18-1-0-0 Airships to transfer large-sized cargoes
- 18-2-0-0 Airships to control states of emergency in megapolises: car inspection, fire safety, terrorism combat, technical and ecological state control of industrial buildings and structures. Energy control (heat leak control in buildings on a city's scale)
- 18-3-0-0 Fire fighting airships, counteracting, and police airships



19. Juvenal hydrogen in geotectonics and geochemistry processes

S. V. Digonskiy (Russia, Ekaterinburg, FGUP "Urangologorazvedka") (IEB)

V. L. Syvorotkin (Russia, Moscow, M.V. Lomonosov Moscow state university) (IEB)

- 19-1-0-0 Role of hydrogen in chemical composition of the universe
- 19-2-0-0 Diving forces in the evolution of Earth and planets
- 19-3-0-0 Hydrogen in the Earth's core
- 19-4-0-0 Geology and geochemistry of natural gases in deep fault areas
- 19-5-0-0 Transport of juvenal hydrogen through the Earth stratum and formation of electrically charged zones
- 19-6-0-0 Natural synthesis of carbon-based substances
- 19-7-0-0 Deep degasifying of the Earth, global disasters and anomalous phenomena



20. On-board energy accumulators

20-1-0-0 Thermal energy accumulators

A. L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")

- 20-1-1-0 Temperature above 273 K
- 20-1-2-0 Temperature below 273 K
- 20-1-3-0 Temperature below 77 K

20-2-0-0 Flywheel energy accumulators

20-3-0-0 Electrical energy accumulators

20-4-0-0 Spring energy accumulators

20-5-0-0 Compressed-air energy accumulators

20-6-0-0 Chemical energy accumulators



21. Legislative basis

P. B. Shelishch (Russia, Moscow, RF State Duma, President of National Association of Hydrogen Energy) (IEAB)

- 21-1-0-0 Legislation basis for renewable energy in Russia
- 21-2-0-0 Legislation assurance for innovation development of hydrogen energy



21-3-0-0 Legislation basis for renewable energy in CIS
21-4-0-0 Legislation basis for ecology



22. Economical aspects

22-1-0-0 Investment attractiveness of various countries and companies in renewable energy
22-2-0-0 Resources of conventional energy sources in exporting countries and world resources
22-3-0-0 National scientific and technological programmes of the development of hydrogen economy
22-4-0-0 Economical analysis in renewable energy
V. A. Khusnutdinov (Russia, Moscow, RAO UES of Russia) (IEB)
22-5-0-0 Business-planning in renewable energy



23. Energy and ecology

O. L. Figovsky (Israel, Migdal Ha'Emek, Israel Research Center Polymate) (IEB)
M. V. Vorobiova (Russia, Moscow, GIREDMET) (IEB)
23-1-0-0 Greenhouse gas effect
23-2-0-0 Ecological problems of industrial megapolises
23-3-0-0 Ecology of air atmosphere and space
23-4-0-0 Ecology of water resources
23-5-0-0 Problems of unhealthy atmospheric emissions by heat-electric generating plants
23-6-0-0 Problems of ground pollution by energy carriers
23-7-0-0 Ecological tourism and ecological resorts
23-8-0-0 Problems of factory and domestic waste utilization



24. Energy efficiency methods and facilities for aggressive gas mixture separation and purification

A. L. Gusev (Russia, Sarov, STC "TATA")
M. A. Kazaryan (Russia, Moscow, P. N. Lebedev FIAN) (IEB)
A. A. Bobrova (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF)



25. Papers of post-graduate students



26. Education and scientific research centres

L. A. Il'kaeva (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEAB)
B. F. Reutov (Russia, Moscow, Federal Agency for Education and Sciences of RF) (IEB)
A. V. Chuvikovskiy (Russia, Sarov, RFNC-VNIIEF) (IEB)
Yu. P. Shcherbak (Russia, Sarov, Sarov Physicotechnical Institute) (IEB)
J.-P. Contzen (Belgium, von Karman Institute for Fluid Dynamics) (IEB)
26-1-0-0 Educational programmes in hydrogen economy
26-2-0-0 Hydrogen trading estates and science and research cities
26-3-0-0 Young people in alternative energy and ecology science and technology



27. Information

A. I. Salikov (Russia, Moscow, CNIIATOMINFORM) (IEAB)
E. M. Tararaeva (Russia, Moscow, CNIIATOMINFORM) (IEAB)
E. A. Goodilin, Member Corresponding RAS (Russia, Moscow, FMS MSU) (SEB)
T. N. Kondirina (Russia, Sarov, STC "TATA")
27-1-0-0 Review of periodicals
27-2-0-0 Review of leading internet-resources
27-3-0-0 Prominent scientists' biographies
27-4-0-0 Scientific funds and scientific projects
27-5-0-0 International scientific conferences
27-6-0-0 Advertising matters of investment companies and manufacturers
27-7-0-0 Review of new scientific books
27-8-0-0 Patents
27-9-0-0 Encyclopedia of renewable energy. Terms and definitions
27-10-0-0 Opinions, letters in publishing office, short articles
27-11-0-0 Messages of members of Scientific editorial board

Аббревиатуры



PHС — Редакционный научный совет
МРК — Международный редакционный комитет
МНКСП — Международный научно-консультативный совет редакции
ЭС — Экспертный совет
МСР — Международный совет рецензентов

Abbreviation



SEB — Scientific Editorial Board
IEB — International Editorial Board
IEAB — International Editorial Advisory Board
EB — Experts Board
IRB — International Reviewers Board



Главному редактору Гусеву Александру Леонидовичу
607183, Россия, Нижегородская обл., Саров, а/я 687, НТЦ «ТАТА»
Тел.: 8 (83130) 63107, 97472; факс: 8 (83130) 63107
Моб. тел.: +7-961-63-99-126, +7-962-50-77-914

E-mail: gusev@hydrogen.ru, <http://isjaee.hydrogen.ru>, <http://www.hydrogen.ru>

To Alexander L. Gusev, Editor-in-Chief

Scientific Technical Centre "TATA", P. O. B. 687, Sarov, Nizhni Novgorod region, 607183, Russia
Phone: +7 (83130) 63107, 97472; fax: +7 (83130) 63107
Cell phones (office): +7-961-63-99-126, +7-962-50-77-914
E-mail: gusev@hydrogen.ru, <http://isjaee.hydrogen.ru>, <http://www.hydrogen.ru>

Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»

Подписано в печать ---.---.2008 г.

Формат 60×84/8 Усл. печ. л. ---,- Уч.-изд. л. ---,-

Отпечатано в типографии ООО НТЦ «ТАТА» г. Саров Нижегородской обл.

Цена договорная

Журнал включен в каталог «Роспечать» (индекс 10337 «Альтернативная энергетика и экология») и Объединенный каталог «Пресса России. Российские и зарубежные газеты и журналы» (индекс 41935 «Альтернативная энергетика и экология»).