

# Процессы самоорганизации в химии материалов

Ю.Д.Третьяков

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
Химический факультет и Факультет наук о материалах  
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095)939–0998

Рассмотрены явления консервативной и диссипативной самоорганизации в физико-химических системах, эволюция которых связана с формированием разнообразных химически сложных продуктов, включая функциональную керамику, супрамолекулярные соединения, фрактальные, темплатные, эпитаксиальные структуры и нанокompозиты. Показано, что использование подходов нелинейной динамики облегчает оптимальную организацию реакционной зоны при синтезе материалов в неравновесных условиях, а процессы биомимикрии и биоминерализации открывают новые возможности в дизайне материалов.

Библиография — 308 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	731
II. Нелинейное поведение физико-химических систем в процессах формирования материалов	732
III. Консервативная и диссипативная самоорганизация	734
IV. Оптимальная организация реакционной зоны при синтезе материалов	737
V. Возникновение и подавление хаоса в процессах коррозии металлов	740
VI. Применение моделей детерминистского хаоса к физико-химическим процессам с низкой воспроизводимостью	741
VII. Самоорганизация с образованием супрамолекулярных соединений	742
VIII. Самоорганизация в наносистемах	745
IX. Фрактальные, эпитаксиальные, темплатные структуры и нанокompозиты	750
X. Биомимикрия как путь к созданию новых поколений материалов	756
XI. Заключение	758

## I. Введение

Одним из важнейших научных приоритетов является создание новых поколений функциональных и конструкционных материалов.<sup>1</sup> Попытки фундаментального подхода к химическому конструированию или дизайну материалов предпринимались уже давно. Достаточно напомнить о системе принципов, сформулированных автором около 20 лет тому назад и успешно примененных им в химии магнитных диэлектриков, магнитных полупроводников, а также материалов с ионной и электронно-ионной проводимостью.<sup>2,3</sup> Однако и в настоящее время в химии материалов преобладают интуитивные подходы, а также методы экспериментального сканирования, которые лежат в основе комбинаторной химии, получившей развитие в связи с появлением высокоскоростных методов диагностики.<sup>4–6</sup>

Методы создания новых материалов можно условно разделить на две группы:

— методы, в которых варьируют состав системы, используемой в качестве прекурсора;

— методы, в которых варьируют процессы (включая синтез) и условия последующей, например термической, обработки.

Нередко временная эволюция системы при формировании материала оказывается настолько значимой, что возникает необходимость использовать *ТТТ*- (Temperature–Time–Transition) диаграммы.<sup>7,8</sup> В частности, с помощью таких диаграмм удалось установить природу изменения критической температуры ( $T_c$ ) в неодим-бариевых купратах, характеризующихся исключительно низкой скоростью катионного упорядочения.

Говоря о структуре материалов, следует иметь в виду ее различные уровни, начиная от строения элементарной ячейки и завершая поликристаллической структурой со свойственными ей дефектами типа границ доменов, пор и трещин (рис. 1). Вместе с тем нельзя упускать из виду, что различные структурные уровни материала взаимосвязаны, хотя наличие такой взаимосвязи не всегда означает возможность управления ею. Разнообразие в проявлении синергизма как эффекта согласованного поведения отдельных элементов сложной системы, хаотически ведущих себя на микроуровне, нередко пытаются анализировать в рамках парадигмы нелинейной динамики.<sup>9–12</sup>

---

Ю.Д.Третьяков. Академик, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Химического факультета, декан Факультета наук о материалах МГУ. Телефон: (095)939–2074, e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru  
Область научных интересов: неорганическая химия и тонкая химическая технология, оксидные материалы.

Дата поступления 17 марта 2003 г.

---

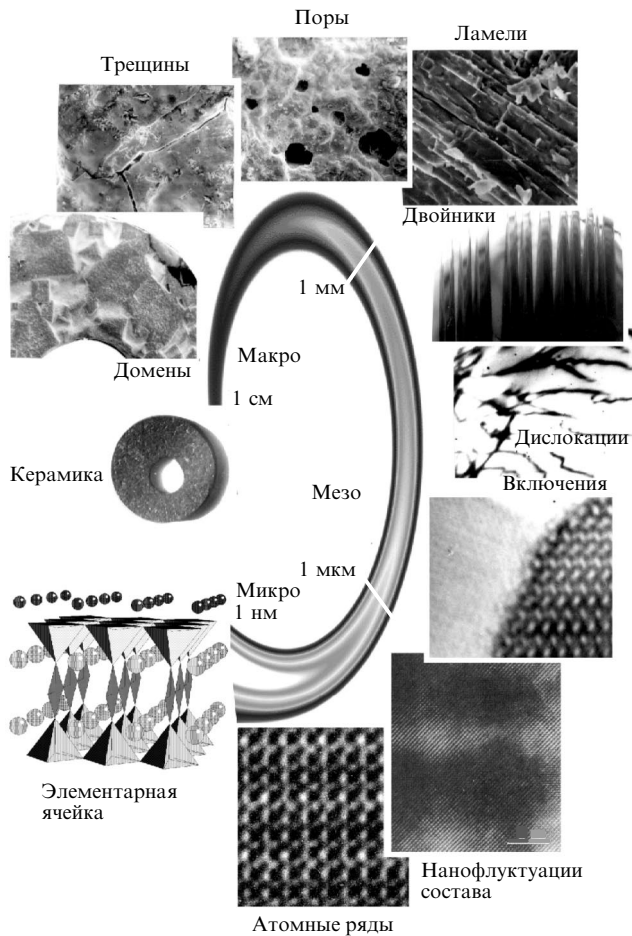


Рис. 1. Структурные уровни материала на примере крупнокристаллической керамики.

Макроуровень ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  м): поры, трещины, домены, керамика; мезоуровень ( $10^{-6}$ – $10^{-3}$  м): включения, дислокации, двойники, ламели; микроуровень ( $10^{-10}$ – $10^{-6}$ ): элементарная ячейка, атомные ряды, нанофлуктуации состава. Керамика — внешний вид высокотемпературного сверхпроводящего образца  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ; домены — макроскопические псевдомонокристаллические участки сверхпроводника; трещины — макротрещины, образовавшиеся в результате газового удара; поры — каналы, возникшие в результате обмена вещества сверхпроводника с кислородом из окружающей газовой атмосферы во время процесса плавления–кристаллизации; ламели — сросшиеся пластинчатые кристаллиты; двойники — двойниковые дефекты, образовавшиеся в результате окисления сверхпроводника; дислокации — сеть дислокаций; включения — граница раздела частицы несверхпроводящей фазы ( $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ) и сверхпроводящей матрицы; нанофлуктуации состава — микроскопические неоднородности химического состава сверхпроводника; атомные ряды — ряды атомов кристаллической ячейки вдоль выбранного направления; элементарная ячейка — фрагмент кристаллической структуры.

## II. Нелинейное поведение физико-химических систем в процессах формирования материалов

При химическом усложнении системы, выступающей в качестве прекурсора материала, необходимо учитывать нелинейный характер физического отклика. Природа этой нелинейности неоднозначна и определяется как термодинамическими, так и кинетическими факторами.<sup>2,3,13,14</sup> Способы улучшения материала только путем последовательного химического и структурного усложнения не всегда эффективны. Примером, иллюстрирующим сказанное, может слу-

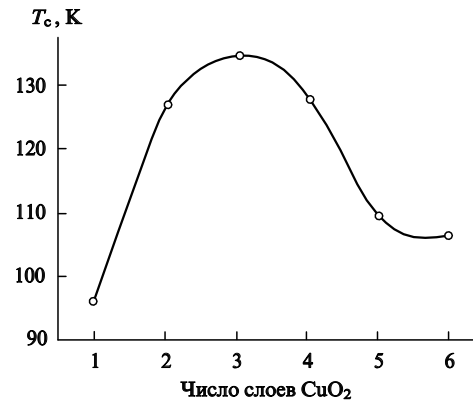
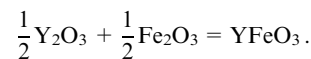


Рис. 2. Зависимость критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние у купратов  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+x}$  от числа слоев  $\text{CuO}_2$ .<sup>15</sup>

жить зависимость критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние у купратов гомологического ряда  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+x}$  от числа слоев  $\text{CuO}_2$  (рис. 2).<sup>15</sup>

При получении химически однородных сложных продуктов идеальным можно было бы считать использование в качестве прекурсоров истинных или коллоидных растворов, расплавов либо газообразных смесей с максимально возможной, в идеальном случае — атомной или молекулярной — степенью смешения материалообразующих компонентов. Однако даже при использовании таких прекурсоров существует фундаментальная преграда, связанная с инконгруэнтностью практически любых многокомпонентных систем, т.е. с различиями составов сосуществующих в них фаз.<sup>16,17</sup> Отсюда возникает необходимость тщательного изучения фазовых равновесий и использования равновесных или квазиравновесных процессов, имеющих хотя и очень важную, но ограниченную область применения (выращивание совершенных монокристаллов из растворов и расплавов,<sup>18</sup> получение тонких пленок методом химического транспорта через газовую фазу<sup>19</sup>).

Противоположный подход, кажущийся наиболее простым, основан на применении в качестве прекурсоров индивидуальных оксидов или солей кислородных кислот, смеси которых превращаются в конечный продукт в результате твердофазных реакций.<sup>13</sup> Например, для получения магнитной керамики на основе ортоферрита иттрия используют реакцию



Незначительная движущая сила как этой, так и подобных ей реакций ( $-\Delta G_{1273\text{K}}^\circ \approx 20\text{--}30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и низкие значения коэффициентов твердофазной диффузии ( $D < 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) затрудняют получение сложных оксидных продуктов в однофазном, а тем более — в высокоомогенном состоянии. Для устранения диффузионных ограничений обычно используют промежуточные помолы или повышают температуру синтеза, но и то, и другое создает дополнительные трудности и приводит в первом случае к неконтролируемому загрязнению продукта частицами истираемого помольного контейнера, а во втором — к испарению наиболее летучих оксидных компонентов (например  $\text{ZnO}$ , гидроксидов щелочных металлов), к диссоциации легко восстанавливаемых оксидов ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и к образованию нестехиометрических (в первую очередь по кислороду) сложных фаз неконтролируемого состава.<sup>20</sup>

В качестве движущих сил твердофазных процессов помимо градиента химического потенциала (на примере реакции образования ортоферрита иттрия)

$$\Delta G^\circ = \Delta \mu^\circ = \frac{1}{2} \Delta \mu_{Y_2O_3} + \frac{1}{2} \Delta \mu_{Fe_2O_3}$$

могут выступать градиенты температуры, давления (для оксидов чаще всего — градиент парциального давления кислорода), механических напряжений (при формовании и спекании керамических порошков) или электрохимического потенциала (в твердофазных гальванических ячейках). Нередко наблюдается синергизм указанных сил. Например, в гетерофазных системах под действием мощного ультразвукового излучения возникает эффект кавитации, обусловленный одновременным появлением очень больших градиентов температуры, давления и механических напряжений.<sup>21</sup>

Неравновесные процессы могут протекать в изолированных, закрытых (или замкнутых) и открытых системах, отличающихся друг от друга характером взаимодействия с окружающей средой и эволюцией. Для любой системы полное изменение энтропии складывается из двух величин

$$dS = d_e S + d_i S,$$

где  $d_e S$  — изменение энтропии за счет обмена с окружающей средой, а  $d_i S$  — изменение энтропии внутри самой системы, которое для неравновесного состояния всегда положительно.

В изолированной системе, не способной обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией,  $d_e S = 0$ , а  $d_i S = d_i S > 0$ . Следовательно, в изолированной системе самопроизвольность процесса определяется стремлением к увеличению энтропии, которая становится максимальной при достижении равновесия, т.е. в изолированной системе эволюция приводит к исчезновению порождающих ее причин.

Необратимыми процессами в изолированных системах являются смешение, взаимная диффузия (например при диффузионной сварке), загрязнение особо чистых веществ. Строго говоря, идеально изолированных систем не существует, можно говорить лишь о той или иной степени приближения к таким системам.

В закрытых системах, способных обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом, самопроизвольность происходящих процессов определяется стремлением к уменьшению энергии Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0.$$

Чтобы выполнялось данное соотношение, энтропийный вклад  $T \Delta S$  должен превышать энтальпийную составляющую  $\Delta H$ . Это означает, что в закрытых системах при повышении температуры от 0 К термодинамически неизбежны процессы дефектообразования, связанные с различными типами разупорядочения<sup>22, 23</sup> и появлением нестехиометрии в бинарных и более сложных кристаллах с преимущественно ионным типом связи.<sup>24</sup> При этом безразлично, что является источником увеличения энтропии — свободная поверхность, дислокации или точечные дефекты. В зависимости от конкретных условий формирующийся кристалл приобретает те дефекты, которые при наименьших энергетических затратах обеспечивают максимальное увеличение энтропии.

Например, гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при нагревании на воздухе до 1300°C диссоциирует с образованием магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 + x$ ), имеющего черную окраску. Указанное превращение связано со значительным увеличением энтропии за счет структурного (катионные вакансии) и электронного беспорядка, присущего магнетиту. Однако нежелательный процесс диссоциации можно устранить, если к гематиту добавить диоксид титана.

В образовавшемся в результате такого взаимодействия титанате железа (или феррите титана) решетка при нагревании настолько легко разупорядочивается (при этом уменьшается  $\Delta G$ ), что диссоциация становится термодинамически невыгодным процессом.

Метод химического и структурного усложнения материалов с целью увеличения химической и механической стойкости материалов интуитивно используют в течение многих лет. Сказанное выше помогает понять, почему при спекании очень чистого поликристаллического оксида алюминия невозможно получить прозрачную керамику, сколько бы долго ее не нагревали: внутренние поры, межкуристаллитные границы и дислокации являются тем источником беспорядка, который обеспечивает минимальное значение свободной энергии Гиббса. Однако удалось получить прозрачную керамику на основе  $Y_2O_3$ , легируя последний диоксидом циркония и создавая тем самым гетеровалентные дефекты — источники повышенной энтропии. При легировании создается структура с высокой концентрацией точечных дефектов, являющихся источником дополнительного беспорядка.<sup>14</sup>

Принимая во внимание стремление систем к минимуму свободной энергии Гиббса и используя принцип эквивалентности различных источников энтропии, легко понять, почему идеальный монокристалл термодинамически нестабилен и при повышении температуры самопроизвольно стремится приобрести дефекты (образование дислокаций, втягивание примесных атомов из окружающей среды), если искусственно не создать дефектную структуру, безвредную для технических параметров материала. Очевидно, чем меньше собственное разупорядочение в решетке монокристалла, тем больше у него выражена способность к самопроизвольному образованию дислокаций, блочной структуры, поглощению примесных атомов.

С учетом сказанного можно объяснить такие, казалось бы, парадоксальные явления, как увеличение скорости твердофазных реакций под влиянием инертного в химическом отношении материала или уменьшение и без того низкого термического коэффициента расширения кварца при легировании его диоксидом титана.

Аномально высокое и скачкообразное увеличение энтропии наблюдается в некоторых солевых системах в результате полиморфного превращения, ведущего к появлению высокой ионной проводимости. Примечательно, что скачок энтропии, сопутствующий твердофазному превращению, соизмерим с изменением энтропии при плавлении кристалла, а в ряде случаев превосходит его. Например, для  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  переход в высокопроводящую  $\alpha$ -модификацию, имеющий место при 850 К, сопровождается скачкообразным увеличением энтропии  $\Delta S = 31.9 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$ , тогда как плавлению  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  при 1130 К соответствует  $\Delta S = 6.7 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$ . Резкое увеличение энтропии связывают с разупорядочением одной из подрешеток кристалла, которая оказывается в «квазижидком» состоянии.<sup>25</sup>

В табл. 1 приведены изменения энтропии при полиморфном превращении и плавлении некоторых бинарных

**Таблица 1.** Изменение энтропии при полиморфном превращении и плавлении некоторых кристаллов.

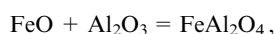
Кристалл	$T_{\text{пр}}, \text{ К}$	$\Delta S_{\text{пр}}, \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$	$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	$\Delta S_{\text{пл}}, \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$
AgI	419	14.5	830	11.3
Ag <sub>2</sub> S	452	9.3	1115	12.6
BaCl <sub>2</sub>	1193	14.4	1233	13.3
LuF <sub>3</sub>	1230	20.4	1457	20.8
YF <sub>3</sub>	1350	24.0	1428	19.6

кристаллов, используемых в качестве твердых электролитов или электронно-ионных проводников.

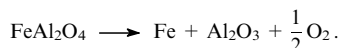
В таких сложных кристаллах, как ферриты, алюминаты, манганиты, купраты, имеющих две (или более) катионные подрешетки, с повышением температуры нередко имеет место так называемое антиструктурное разупорядочение. В бинарных кристаллах такое разупорядочение возможно, если составляющие их элементы близки друг другу (Cu–Sn-бронзы). Существование антиструктурного разупорядочения в сверхпроводящих купратах было доказано на примере  $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$  (фаза 123), в которой атомы Nd и Ba могут занимать позиции друг друга, несмотря на различие стабильных степеней окисления этих элементов.<sup>26, 27</sup>

### III. Консервативная и диссипативная самоорганизация

При понижении температуры в закрытой системе, находящейся в равновесии или в условиях, близких к равновесным, самопроизвольно происходят процессы упорядочения, получившие название консервативной самоорганизации.<sup>28</sup> Этот термин был введен в связи с развитием супрамолекулярной неорганической химии, однако его содержание гораздо шире и охватывает многие физические явления, например процессы кристаллизации из растворов или расплавов, рекристаллизации при спекании в поликристаллических системах, мартенситные превращения, спиновальный распад, образование магнитных или сегнетоэлектрических доменов при охлаждении соответствующих материалов. Процессы консервативной самоорганизации возможны и при твердофазном взаимодействии, например, вюстита и корунда по реакции



которая сопровождается значительным уменьшением энтропии ( $\Delta S = -17 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$ ). Однако эта реакция необратима, так как при высоких температурах происходит диссоциация алюмината железа



В супрамолекулярной химии процессы упорядочения в закрытых системах, протекающие в направлении минимизации энергии Гиббса, называют статической самосборкой (static self-assembly)<sup>28</sup> или точной самосборкой (strict self-assembly).<sup>29</sup> К таким процессам, несомненно, относятся гидратация ионов, комплексообразование, кластерообразование и образование молекулярных кристаллов вследствие проявления ван-дер-ваальсовых сил.<sup>28–32</sup>

Классическим примером статической самосборки в биологии может служить самосборка двойной спирали ДНК. Изменение энергии Гиббса в этом процессе иллюстрирует рис. 3. Другие примеры статической самосборки супрамолекулярных структур можно найти в работах<sup>33–42</sup>.

Открытые системы способны обмениваться с окружающей средой веществом и энергией и, по сути дела, являются всегда неравновесными. Для характеристики эволюции в открытых системах используют понятие производства ( $dS_i/dt$ ) и потока ( $dS_e/dt$ ) энтропии. Если отрицательный поток (отдача) энтропии в окружающую среду превышает ее производство внутри системы, то полное изменение энтропии в открытой системе отрицательно

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_i}{dt} < 0$$

или, что то же самое, отрицательная энтропия (негэнтропия) системы увеличивается. Когда негэнтропия превышает некое

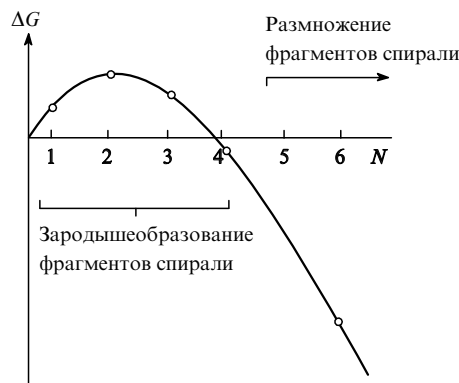


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса в процессе самосборки двойной спирали ДНК.

критическое значение, в системе возможно образование новых структур, названных Николисом и Пригожиным<sup>43</sup> диссипативными. Диссипативные структуры возникают вследствие кооперативных взаимодействий микроэлементов в сильно неравновесной макросистеме. Способность последней к структурированию иногда характеризуют эксергией — максимальной работой, которую может произвести система на пути к равновесию.<sup>44</sup>

Спонтанное образование и развитие сложных упорядоченных структур в открытых системах называют самоорганизацией, а теорию самоорганизации — синергетикой. Последняя, аккумулируя идеи кибернетики, нелинейной оптики и неравновесной термодинамики, существенно повлияла на развитие современной физики, химии, биологии, наук о земле, экономики, социальных и политических наук. Язык синергетики специфичен и оперирует такими понятиями, как бифуркация, критическое состояние, диссипативные структуры, обратные связи, автокатализ, гистерезис, аттракторы, скейлинг, топохимическая память, стохастический и детерминистский хаос. Нас, естественно, синергетика и явления самоорганизации интересуют постольку, поскольку они могут оказаться конструктивными при создании новых материалов и технологий.<sup>†</sup>

Библиография статей, авторы которых пытались использовать модели самоорганизации для решения проблем материалов и технологий, насчитывает несколько тысяч наименований, причем более половины из них опубликованы в последние 5–6 лет. И все-таки следует признать, что методология равновесной термодинамики и по сей день доминирует в материаловедении, особенно при рассмотрении задач, связанных с высокотемпературными процессами, хотя большинство этих процессов реализуется не в изолированных, а в открытых системах, находящихся вдали от равновесия. Разумеется, мыслить в рамках линейных приближений (аддитивное мышление) более привычно, однако, несомненно, будущее принадлежит нелинейным моделям и системам, в том числе и в области материаловедения.<sup>45</sup>

Эволюцию открытой системы можно проиллюстрировать зависимостью величины обобщенного потока  $I$  (массы, теплоты и т.д.) от движущей силы процесса  $\xi$  (рис. 4). В химической системе в качестве движущей силы может выступать избыточная энергия Гиббса. Значение  $\xi = 0$  соответствует равновесному состоянию системы. Когда отклонение от равновесия невелико (область I), зависимость потока от движущей силы линейна, поведение системы строго детерми-

<sup>†</sup> Именно с этой целью по инициативе автора в 1994 г. в ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН была создана Лаборатория химической синергетики.

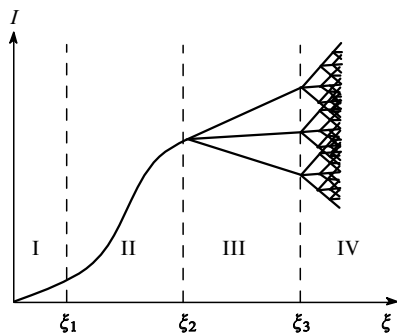


Рис. 4. Зависимость обобщенного потока  $I$  от движущей силы процесса  $\xi$  (пояснения см. в тексте).

нировано и может быть описано соотношением взаимности Онзагера. В области II зависимость  $I = f(\xi)$  становится нелинейной, а переход в область III, происходящий при некотором критическом значении  $\xi = \xi_2$ , связан с возникновением бифуркации, т.е. вместо одного стабильного пути развития процесса появляется несколько возможных направлений эволюции системы, причем выбор направлений осуществляется самой системой за счет случайных флуктуаций.<sup>46</sup> Переход в область IV означает появление так называемого детерминистского или турбулентного хаоса, имеющего чрезвычайно сложную структуру и принципиально отличающегося от стохастического хаоса, который характеризует систему в состоянии равновесия.

Можно выделить по крайней мере три необходимых (но не всегда достаточных) условия самоорганизации в открытых системах с образованием диссипативных структур:

- отклонение от равновесия должно превышать критическое значение, т.е. система должна находиться в области существования бифуркаций;

- объем системы должен быть достаточно велик и превосходить некоторый критический объем, в котором происходит необходимое число незатухающих флуктуаций; взаимодействие этих флуктуаций создает упорядочение в системе;

- наличие положительной обратной связи.

При малых отклонениях от равновесия система находится на так называемой термодинамической ветви развития, и ее поведение складывается из множества случайных и независимых событий. Если предположить, что это поведение может быть охарактеризовано некоторым «среднестатистическим» параметром  $\bar{X}_0$  (рис. 5,а), то для достаточно большой системы, согласно закону больших чисел, отклонения от среднего значения  $\bar{X}_0$  малы и имеют нормальное распределение  $P(X)$ . В этом смысле поведение системы детерминировано.

С увеличением движущей силы вследствие нелинейности поведения системы любые возможные флуктуации уже не «гасятся», и следовательно, их существование равновероятно. Поэтому распределение  $P(X)$  вблизи точки бифуркации становится «плоским» (рис. 5,б). В системе, находящейся в таком состоянии, практически любая флуктуация может проявить себя макроскопически, т.е. «захватить» достаточно большой объем и существовать неопределенно долго. В критический момент, когда какая-либо из флуктуаций станет доминировать, достаточно лишь незначительно увеличить движущую силу процесса, чтобы произошел окончательный выбор системой новой термодинамической ветви из нескольких альтернативных. Таким образом, после точки бифуркации распределение  $P(X)$  становится мультимодальным (рис. 5,с), а выбор нового среднего  $X$  (новая термодинами-

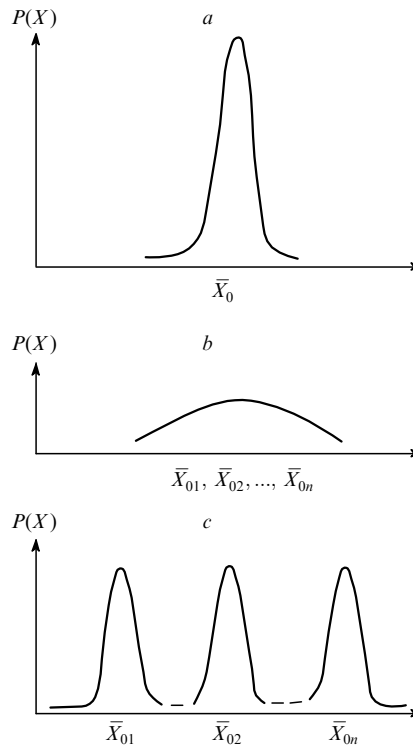


Рис. 5. Вероятность распределения  $P(X)$  при различных отклонениях системы от равновесия (пояснения см. в тексте).

ческая ветвь) из нескольких вероятных его значений ( $\bar{X}_{01}, \bar{X}_{02}, \dots, \bar{X}_{0n}$ ) осуществляется стохастически.

В применении к реальным системам рассмотренное поведение может быть обусловлено тем, что локальные нелинейные процессы (например, автокаталитическая реакция в малом объеме пространства или образование новой твердой фазы с упорядоченным строением кристаллической решетки) сосуществуют в них с транспортными (диффузия) процессами, которые осуществляют связь между соседними локальными элементами объема. Если в последних протекают процессы химического типа, они будут стремиться отклонить систему от пространственной однородности, а процессы диффузионного типа, напротив, — максимально ее повысить. Очевидно, что отсутствие связи между локальными элементами объема (диффузия затруднена или отсутствует) приведет к случайному набору комбинаций локальных состояний. В случае же бесконечно быстрой диффузии («мгновенная» связь между ячейками) флуктуации моментально «рассасываются» и уничтожаются. При этом в обоих рассмотренных предельных случаях пространственное упорядочение не возникает.

Вместе с тем, как диффузия, так и локальные химические взаимодействия собственно и являются теми существенно нелинейными по своей природе процессами, которые обуславливают нелинейное поведение системы в целом. При значительном отклонении от равновесия может сложиться ситуация, когда эти различные по своей природе процессы будут иметь близкие характерные времена  $\tau_d$  и  $\tau_r$ . В этом случае будет велика как частота возникновения химических флуктуаций ( $\sim 1/\tau_r$ ), так и вероятность их передачи соседним элементам объема (их релаксации в данном элементе объема) ( $\sim 1/\tau_d$ ).

Таким образом, в сложных системах при определенных условиях возникает некоторое «критическое состояние», при котором реализуются условия для согласованного поведения

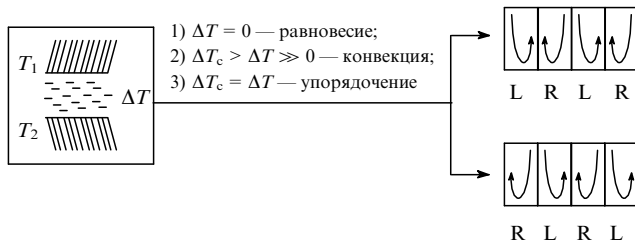


Рис. 6. Схема образования ячеек Бенара при увеличении градиента температуры.

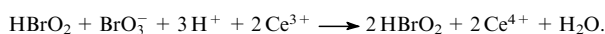
системы в целом и для случайного выбора ею конкретного пути развития.

Среди разнообразных диссипативных структур можно выделить следующие:

- пространственно неоднородные;
- периодические во времени (автоколебания);
- пространственно-временные периодические (волны);
- сосуществование нескольких стационарных состояний (бистабильность, тристабильность);
- структуры со скейлинговыми свойствами (пространственное самоподобие — фракталы);
- динамические структуры с хаотическим поведением.

Примером диссипативной самоорганизации может служить образование ячеек Бенара (рис. 6). При увеличении градиента температуры ( $\Delta T = T_2 - T_1$ ) между горизонтальными стенками сосуда с жидкостью теплоперенос, первоначально осуществляемый путем конвекции (беспорядочное движение молекул типа броуновского), по достижении критического значения (соответствующего точке бифуркации,  $\Delta T_c$ ) сменяется строго коррелированным движением молекул в микроячейках жидкости. Молекулы движутся согласованно, начиная с вращения по часовой (R) или против часовой (L) стрелки. При этом возникновение одной из двух диссипативных структур, изображенных в правой части рис. 6, происходит случайно, в результате выбора самой системой. При дальнейшем увеличении  $\Delta T$  ячейчатая структура разрушается, вместо нее появляется турбулентный хаос.

Пример с ячейками Бенара показывает, что процессы диффузии, вязкого течения и теплопроводности, уничтожающие порядок в простых линейных системах, могут стать «архитекторами упорядоченности» в нелинейных системах. Многочисленные примеры диссипативной самоорганизации в различных открытых системах рассмотрены в монографиях<sup>47–49</sup>. Первые наблюдения самоорганизации в физико-химических системах относятся еще к 1828 г., когда Фехнером было обнаружено спонтанное колебание электрохимического потенциала железа в азотной кислоте в результате сменяющих друг друга процессов пассивации и депассивации (проволочки Лилли).<sup>50</sup> Самым известным примером самоорганизации в гомогенных химических системах, несомненно, является окислительно-восстановительная реакция Белоусова–Жаботинского — окисление лимонной (или малоновой) кислоты броматом калия в присутствии сульфата церия(III).<sup>51,52</sup> Эта реакция исключительно сложная, хотя внешне воспринимается как простой колебательный процесс изменения окраски раствора. Расчеты показали, что изменения констант скорости стадий реакции на ничтожные доли процента могут радикально изменить характер процесса на макроуровне. Но при любых условиях важнейшей является автоколебательная стадия, которая предположительно описывается следующим уравнением:



Любопытно, что чисто временные структуры (автоколебания) спустя некоторое время могут превращаться в пространственно-временные.

Исключительно важный вклад в изучение энергетики колебательных химических реакций внес Оствальд,<sup>53–55</sup> обобщивший накопленный к началу XX в. богатый экспериментальный материал, включая знаменитые кольца Лизиганга, опыты по кислотному растворению хрома с колебательным характером выделения  $\text{H}_2$  и по периодическому разложению  $\text{H}_2\text{O}_2$  на поверхности ртути. Богатейший материал по изучению колебательных реакций, полученный за последние десятилетия, можно найти в монографиях<sup>56–58</sup>. Возвращаясь к проблемам материаловедения, отметим, что такие важные свойства, как пластичность и текучесть материалов, невозможно удовлетворительно описать на основе чисто равновесных представлений. Любое разрушение материала под действием механической нагрузки непременно сопровождается предварительным упорядочением планарных дефектов с образованием дислокаций в области предстоящего разрушения материала. Так, при наложении периодических нагрузок на металлический стержень образуются пакеты дислокаций, которые располагаются в определенном порядке.<sup>59</sup>

Само механическое разрушение материала можно рассматривать как следствие критического перехода (бифуркации) из режима упругой деформации в режим пластической деформации под действием достаточно большой внешней нагрузки, играющей роль движущей силы. На рис. 7 представлены временные зависимости напряжения, деформации, температуры и акустической излучательной способности нагруженного образца. Критической точке  $\sigma_0$  соответствуют экстремумы или особые точки всех этих кривых. Отметим, что максимальное значение акустической излучательной способности в критической точке соответствует упорядочению дефектов образца в этом состоянии. Смещение точки бифуркации в область больших нагрузок будет способствовать увеличению прочности материала. Например, в работе<sup>60</sup> установлено, что допирование металлов диоксидом циркония приводит к смещению точки перехода между упругой и пластической деформациями за счет того, что  $\text{ZrO}_2$  при приложении нагрузки претерпевает структурный фазовый переход, сопровождающийся выделением тепла.

Несомненный интерес представляют процессы химического осаждения из паровой фазы (CVD), протекающие в сильно неравновесных условиях. На рис. 8 представлены

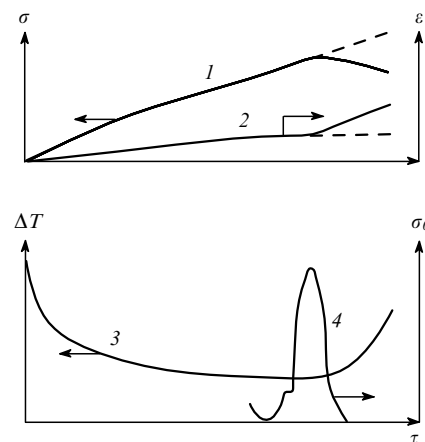


Рис. 7. Временные зависимости напряжения (1), деформации (2), температуры (3) и акустической излучательной способности (4) образца, подвергнутого механическому воздействию.

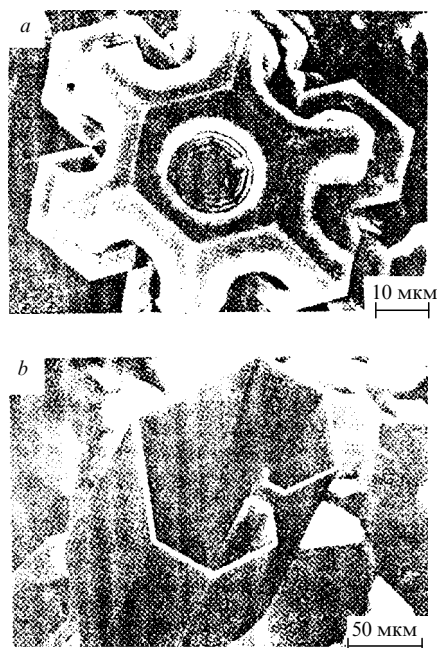


Рис. 8. Микрофотографии упорядоченных структур, образовавшихся в CVD-процессах при высоких скоростях газового потока. *a* — кристаллы  $\text{Cr}_3\text{Si}$ , *b* — кристаллы  $\text{CrB}_2$ .

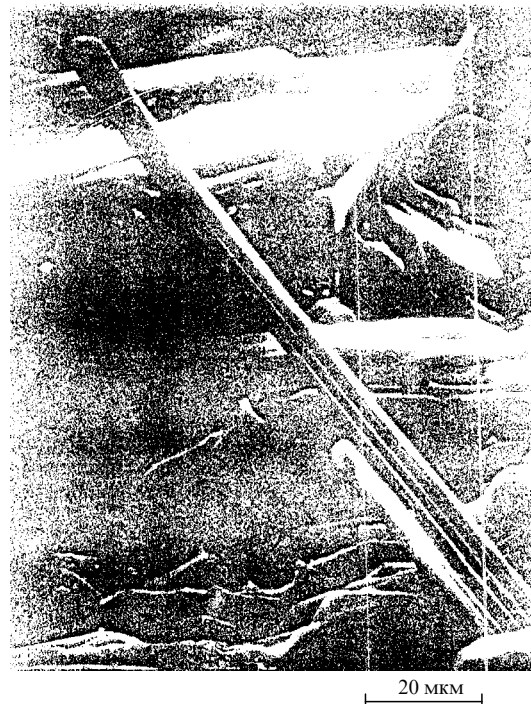


Рис. 9. Вискеры сверхпроводящих висмутсодержащих купратов, сформированные при медленном охлаждении исходной аморфной фазы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ .

микрофотографии упорядоченных структур, образовавшихся в CVD-процессах при высоких скоростях газового потока.<sup>61</sup>

К процессам самоорганизации можно отнести и целый класс явлений, сопровождающих взрывную кристаллизацию метастабильных твердых фаз. В Институте проблем материаловедения НАН Украины разработаны способы реализации сильно неравновесных условий на стадиях образования и закалки метастабильных фаз.<sup>62</sup> Проведение кристаллизации при наложении значительных градиентов температуры и давления позволило получить кристаллические модификации с более низкой энтропией, чем у образцов, синтезированных в условиях, близких к равновесным.

В процессах твердофазной кристаллизации переход в закритическую область ввода энергии в графитоподобный нитрид бора (BN)<sub>r</sub> приводит к образованию новой модификации — вюрцитоподобного нитрида бора (BN)<sub>v</sub>-II,<sup>63,64</sup> энтропия которого меньше, чем у (BN)<sub>v</sub>-I,<sup>65</sup> образующегося при более низких скоростях подвода энергии.

При неравновесной кристаллизации алмаза из концентрированной газовой фазы и плазмы наблюдаются необычные явления. Если температура синтеза  $4500^\circ\text{C}$ , образуются мелкие кристаллы кубической модификации алмаза, у которой, согласно данным рентгеновского анализа, практически отсутствуют микроискажения. Если же кристаллизацию проводить при  $4300^\circ\text{C}$  (температура, соответствующая тройной точке на фазовой диаграмме), образуется кристаллическая фаза со структурой алмаза, имеющая значительные микроискажения.<sup>66</sup> Следовательно, синтез в сильно неравновесных условиях приводит к образованию более совершенной структуры.

По всей вероятности, следствием самоорганизации является образование «вискеро» — сверхпроводящих монокристаллических игл («усов») висмутсодержащих купратов ( $T_c = 100\text{ K}$ ), возникающих при медленном охлаждении исходной аморфной фазы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  в потоке кислорода (рис. 9).<sup>67</sup>

#### IV. Оптимальная организация реакционной зоны при синтезе материалов

На всех этапах эволюции от прекурсора до конечного продукта система является термодинамически неравновесной и может быть описана своего рода бифуркационной диаграммой с одной или несколькими точками бифуркации, отвечающими промежуточным фазовым превращениям. Эволюцию такой системы целесообразно рассматривать в рамках модели детерминистского хаоса.<sup>68,69</sup> Это означает, что

- поведение системы по мере эволюции становится все более непредсказуемым (т.е. невоспроизводимым);
- чем сложнее система в химическом или структурном отношении, тем быстрее происходит переход в область недетерминированного поведения;
- чем длительнее процесс, тем более жестким требованиям должно удовлетворять исходное состояние системы, т.е. прекурсор.

Для оптимальной организации реакционной зоны необходимо принимать в расчет следующее.

1. Определенность и воспроизводимость исходного состояния прекурсора достичь тем труднее, чем сложнее система. Под сложностью в этом случае следует понимать не только химический и фазовый состав, но и активность прекурсора, определяемую его химической и термической предьсторией (эффект «топохимической памяти»<sup>70</sup>). В качестве прекурсоров предпочтительнее использовать соединения с преимущественно молекулярным типом связи,<sup>71</sup> координационные соединения,<sup>72</sup> твердые растворы двойных солей типа шенитов или квасцов (которые используют, например, при получении ферритов<sup>73</sup>), а также солевые продукты криохимического синтеза.<sup>74</sup>

2. Степень неравновесности процессов перехода от прекурсора к конечным продуктам, которая по существу является движущей силой твердофазного взаимодействия, влияет не только на скорость, но и на механизм реакции и способна оказывать как положительное, так и отрицательное

влияние на формирование конечного продукта. Так, при получении высшего гомолога  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  в системе  $\text{Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O}$  в качестве прекурсоров обычно используют механическую смесь  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ . Если указанную смесь нагревать в газовой среде с пониженным общим давлением, то оксиды свинца, стронция и кальция формируются в сильно неравновесных условиях. Эти оксиды, обладая высокой реакционной способностью, энергично взаимодействуют с оксидами висмута и меди, образуя сразу несколько промежуточных продуктов. Переход от этих продуктов к высшему гомологу —  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  (фазе 2223) — осуществляется с большим трудом и, как правило, завершается лишь после очень длительного (несколько суток) нагрева.<sup>75</sup> Разложение карбонатов при нормальном давлении (1 атм) происходит значительно медленнее, и образования ряда промежуточных продуктов удается избежать, хотя в этом случае низкая диффузионная подвижность катионов затрудняет формирование конечного продукта — фазы 2223 — в разумные (достаточно короткие) промежутки времени. Выход из положения видится в использовании эффективных способов активации реакционной смеси, включая сверхтонкий помол,<sup>76</sup> ультразвуковое<sup>77, 78</sup> или микроволновое воздействие.<sup>79–81</sup>

3. Длительность эволюции на пути от прекурсоров к конечному продукту. Чем короче эволюция, тем легче обеспечить детерминированное поведение системы и получить продукт с воспроизводимыми свойствами. Возникает вопрос: как сократить продолжительность процесса, если использование повышенных температур ведет к его многонаправленности и появлению промежуточных продуктов, кристаллизация которых не позволяет сократить продолжительность синтеза. Более эффективными, чем нагрев, могут оказаться иные пути активации реакционной смеси, особенно при их одновременном применении. Однако лишь эмпирический подход, используемый, в частности, в комбинаторной химии,<sup>82</sup> позволяет легче всего оптимизировать условия воздействия на систему.

Наглядным примером эффективности сверхбыстрого синергетического воздействия может служить спекание ультрадисперсных керамических порошков оксид-оксидных композиций типа  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в пресс-системе, обеспечивающей повышение давления при пропускании импульсов электрического тока силой до 2000 А и продолжительностью несколько миллисекунд. Процесс спекания завершается за несколько минут, при этом образуется керамика с плотностью, близкой к рентгенографической, с практически неизменным размером кристаллитов, характерным для порошкообразного прекурсора.<sup>83</sup>

4. Бифуркационные превращения в процессе эволюции системы, реализующиеся в реакционной зоне как образование промежуточных продуктов разложения, по возможности должны быть устранены, особенно если эти продукты появляются в виде хорошо кристаллизующихся фаз с низкой диффузионной подвижностью компонентов. Указанный эффект может быть достигнут, если в соответствии с фазовой диаграммой можно осуществить декомпозицию системы на составляющие, взаимодействие которых приводит к образованию конечного продукта. В качестве примера эффективности применения приема декомпозиции можно привести «линейный» синтез сверхпроводящих купратов из прекурсоров, не содержащих меди, и оксида меди. Оказалось, что для получения фаз  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  и  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  эффективно использование механических смесей  $\text{CuO}$  с  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaO}_6$  (рис. 10) и с  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_{7.35}$  соответственно.<sup>75, 84</sup>

В принципе, реакционную зону можно организовать таким образом, чтобы и прекурсор, и промежуточные продукты взаимодействия, встречающиеся на пути фигуратив-

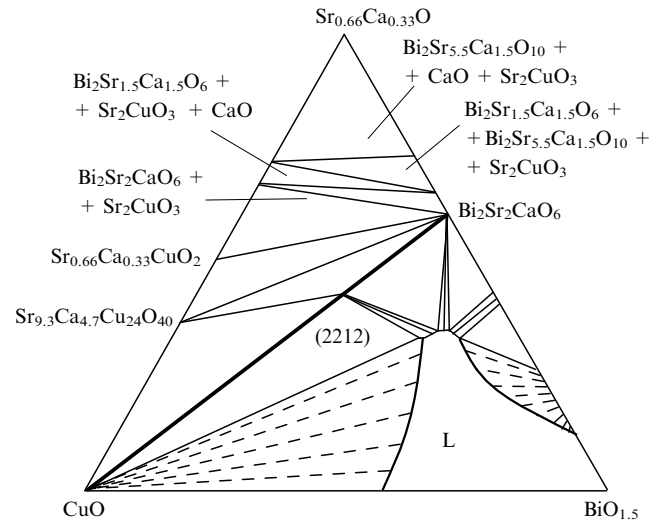


Рис. 10. Декомпозиция квазитройной системы  $\text{CuO}-\text{BiO}_{1.5}-\text{Sr}_{0.66}\text{Ca}_{0.33}\text{O}$  вдоль луча  $\text{CuO}-\text{Sr}_2\text{CaBi}_2\text{O}_6$ .<sup>75</sup>

ной точки системы в процессе ее эволюции, были рентгеноаморфны, и следовательно, первой бифуркацией стало бы появление конечного продукта в кристаллическом состоянии. Как реализовать в действительности такой процесс, зависит от конкретного целевого химически сложного оксидного продукта или материала и, в частности, от различных термодинамических параметров составляющих его индивидуальных оксидов. Если эти различия достаточно велики (что наиболее часто встречается на практике), то аморфизация прекурсора и промежуточных продуктов разложения достигается быстрым охлаждением оксидных расплавов (например, получение вискерсов<sup>85</sup>) или замораживанием водных растворов солей материалообразующих элементов (сульфатов, нитратов, ацетатов) с последующим термическим разложением в оптимальных условиях.<sup>74</sup>

5. Для детерминирования направления эволюции системы можно использовать темплаты (в том числе заготовки) в виде совершенных кристаллов оксидного продукта (объемной керамики) или условия, обеспечивающие эпитаксиальный рост пленок (оптимальная по структурным параметрам подложка). Примером идеальной подложки для роста совершенных высокотемпературных сверхпроводящих пленок могут служить монокристаллы  $\text{NdGdO}_3$ , параметры которых близки к параметрам пленок, включая коэффициенты термического расширения.

Оригинальный метод формирования однородной микропористой керамики типа  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  рассмотрен в работе<sup>86</sup>. В этом методе в качестве темплат предложено использовать границы раздела монодисперсных масляных капель в воде (рис. 11).

6. Для интенсивного подавления хаоса противоположным воздействием, базирующимся на обратной связи, требуется знание деталей хаотического поведения системы. Такой метод контроля хаоса связан как с применением компьютерного моделирования, так и с экспериментальным изучением топохимических реакций, протекающих в кинетическом, диффузионном или смешанном режимах.

Направленное подавление хаоса может быть достигнуто различными способами, в том числе за счет химического усложнения системы. Примером может служить влияние РЗЭ, частично замещающих иттрий в сверхпроводящем купрате  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , на его кристаллизацию из расплава.<sup>87</sup> Так, при введении ионов  $\text{Yb}^{3+}$  образуются гигантские реб-



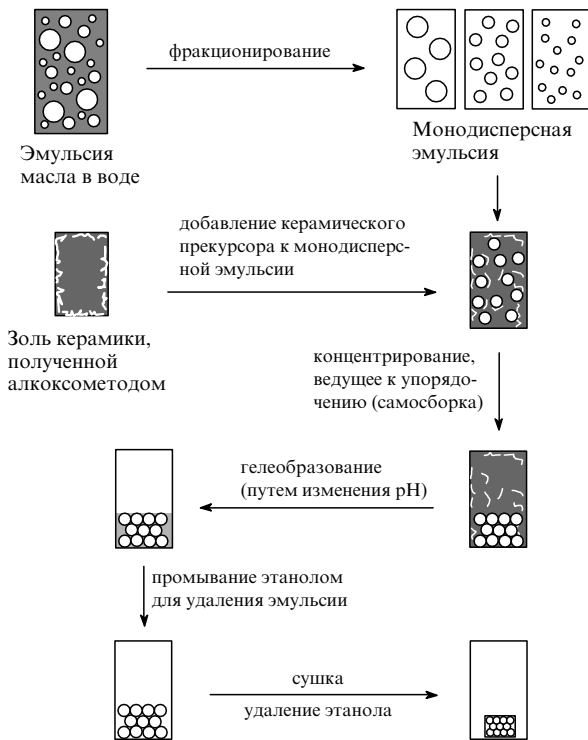


Рис. 11. Схема формирования однородной микропористой керамики типа  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$ , основанная на использовании в качестве темплата границы раздела монодисперсных масляных капель в воде.

ристые кристаллы фазы  $\text{BaCuO}_2$ , распространяющиеся практически на всю поверхность образца. Легирование ионами  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к тому, что на поверхности возникают достаточно крупные кристаллиты, имеющие квадратную форму. После введения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  образцы состоят из мелких пластинчатых кристаллитов фазы  $(\text{R}, \text{Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , формирующих мелкозернистую керамическую структуру. Наконец, в контрольных образцах и образцах, легированных ионами  $\text{Ho}^{3+}$ , присутствуют кристаллиты двух типов: «кубические» кристаллиты сверхпроводящей фазы и «пирамидальные» кристаллиты купрата бария.

Как видно из рис. 12, применение  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  должно способствовать сохранению однородности системы и образованию высокотемпературного сверхпроводящего материала с зернами сверхпроводника, связанными сильными связями. Подобный эффект обусловлен тем, что образование центров кристаллизации сверхпроводящей фазы происходит на «устойчивой» ветви кристаллизации 2 твердых растворов  $(\text{R}, \text{Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , которая характеризуется более высокими температурами, чем температура кристаллизации  $\text{R}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CuO}_{2+x}$  (линия 4).

При легировании кристаллизующейся системы ионами  $\text{Yb}^{3+}$  образование центров кристаллизации фазы 123 не происходит. В результате на «неустойчивой» ветви кристаллизации 3 твердых растворов в расплавленной части системы наблюдается образование купрата бария, опережающее кристаллизацию сверхпроводящей фазы.

При промежуточной «неустойчивой» кристаллизации  $(\text{Y}, \text{Ho})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  процесс становится чрезвычайно чувствительным к конкретным условиям его проведения.

Предложенная модель была подтверждена при компьютерном моделировании процесса кристаллизации, позволившего установить, что

— локальные взаимодействия в сложной системе при некоторых критических условиях обуславливают новые зако-

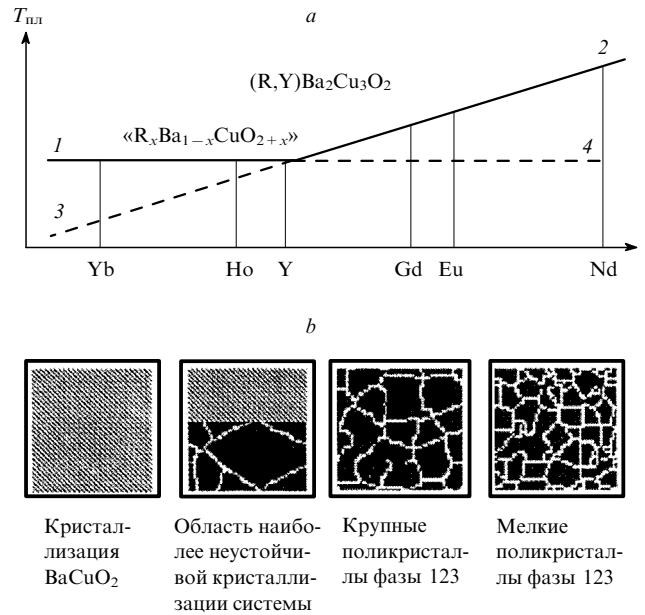


Рис. 12. Модель кристаллизации иттрийсодержащих купратов, легированных РЗЭ.

*a* — зависимость температур кристаллизации фаз  $\langle \text{R}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CuO}_{2+x} \rangle$  и  $(\text{R}, \text{Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  от типа РЗЭ при фиксированной концентрации легирующей добавки  $V_{\text{РЗЭ}}/V_{\text{Y}} = 0.1$ : 1 — ветвь устойчивой кристаллизации купрата бария, легированного ионами РЗЭ ( $T_{\text{cr}(011)} \approx \text{const}$ ), 2 — ветвь устойчивой кристаллизации купрата иттрия-бария, легированного ионами РЗЭ ( $T_{\text{cr}(123)} \neq \text{const}$ ), 3 — ветвь неустойчивой кристаллизации купрата иттрия-бария, легированного ионами РЗЭ ( $T_{\text{cr}(011)} > T_{\text{cr}(123)}$ ), 4 — ветвь неустойчивой кристаллизации купрата бария, легированного ионами РЗЭ ( $T_{\text{cr}(011)} < T_{\text{cr}(123)}$ ); *b* — результаты компьютерного моделирования микроструктуры, соответствующие реальному эксперименту.

номерности, определяющие развитие всей системы в режиме самоорганизации;

— в зависимости от исходного состояния перитектического расплава процесс его затвердевания может меняться, что приведет к возникновению различных областей кристаллизации, каждой из которых соответствует определенная конечная микроструктура поликристаллического материала; важнейшим условием получения высокотемпературного сверхпроводящего материала с большой токнесущей способностью является обеспечение устойчивой кристаллизации сверхпроводящей фазы за счет стабилизации процесса ее зародышеобразования;

— при получении высокотемпературных сверхпроводящих материалов в области устойчивой кристаллизации сверхпроводящей фазы необходимо реализовать условия, ведущие к образованию достаточно большого числа ее зародышей; если время жизни зародышей больше времени их взаимной «подстройки», то единственным процессом, развивающимся в системе, является «фронтальная» кристаллизация с последующим формированием материала, состоящего из кристаллитов, связанных друг с другом сильными связями.

С учетом сказанного выше можно утверждать, что вследствие нелинейного характера развития процессов в открытых физико-химических системах получение многих химически сложных продуктов и материалов с воспроизводимыми составом, структурой и свойствами затруднено. Эту задачу можно решить с той или иной степенью приближения<sup>88</sup> при оптимальной организации реакционной зоны, которая включает

— применение максимально гомогенных прекурсоров, предпочтительно с молекулярным типом связи (алкоголяты) или комплексных соединений в форме растворов, расплавов, паров;

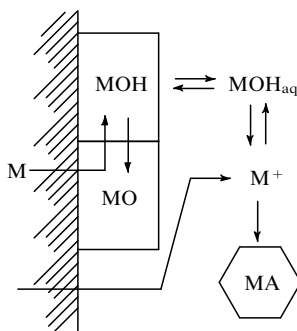
— использование оптимальных воздействий на прекурсор, обеспечивающих получение рентгеноаморфных промежуточных состояний и формирование конечных кристаллических продуктов при возможно более низких температурах благодаря синергизму различных воздействий (низкое давление, интенсивный помол, ультразвук и сверхвысокочастотные поля);

— применение темплатов или приемов направленного химического усложнения системы, обеспечивающих предпочтительное образование заданной структуры продукта.

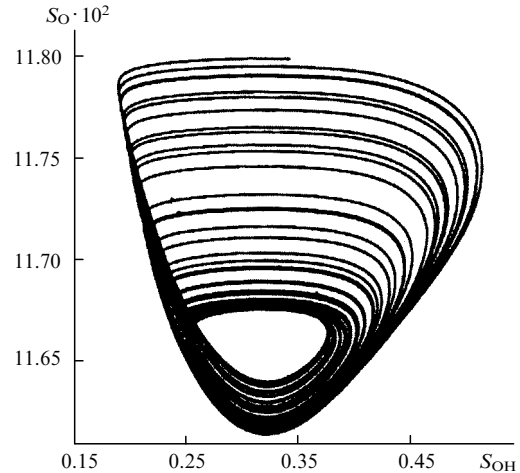
## V. Возникновение и подавление хаоса в процессах коррозии металлов

Условия возникновения и подавления хаоса в процессах коррозии металлов изучены в работах<sup>89–91</sup>. На рис. 13 представлена схема коррозии металла М в водных растворах. В результате коррозии образуются два продукта — гидроксид и оксид металла. Если доли поверхности металла, покрытые пленками гидроксида и оксида, обозначить как  $S_{OH}$  и  $S_O$  соответственно, а концентрацию ионов самого металла в растворе как  $c_M$ , то текущее состояние системы характеризуется положением точки в трехмерном фазовом пространстве, т.е. в системе координат  $S_{OH}-S_O-c_M$ .

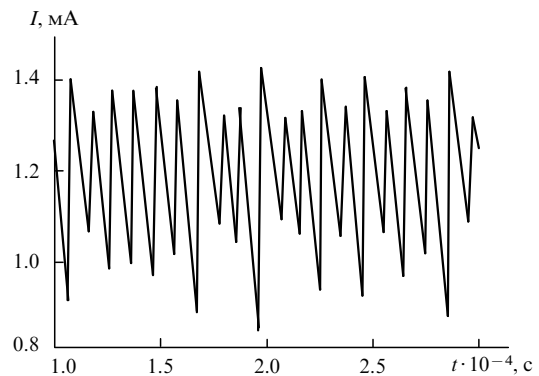
Скорость изменения каждого из этих параметров можно вычислить, решив соответствующие кинетические уравнения и построив на основании полученных данных траекторию движения фигуративной точки. На рис. 14 изображена проекция этой траектории на плоскость  $S_O-S_{OH}$ . Видно, что по истечении некоторого времени траектория выходит на аттрактор, который представляет собой довольно сложную фигуру. Возникает вопрос, как, основываясь только на результатах эксперимента, отличить детерминистский хаос от чисто случайного (так называемого стохастического) процесса. Например, при изучении коррозии можно измерять лишь изменение во времени коррозионного тока  $I$ , имеющее случайный вид (рис. 15). Чтобы построить фазовые траектории на основании этих данных, следует использовать метод возвратных карт, суть которого заключается в следующем: подбирают промежуток времени  $\tau$ , через который высота пиков коррозионного тока повторяется, а затем строится фазовая траектория в координатах  $I(t)-I(t+\tau)$ . Характер этой траектории (рис. 16) указывает на то, что коррозионный процесс содержит скрытый порядок. И хотя коррозионный ток изменяется в ходе процесса вроде бы случайным обра-



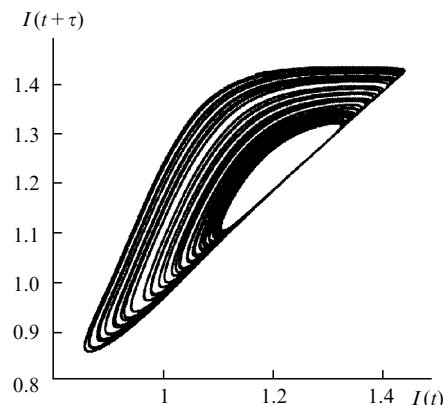
**Рис. 13.** Схема коррозии металла М в водных растворах. МО — пленка оксида, МОН — пленка гидроксида,  $MOH_{aq}$  — растворенный гидроксид,  $M^+$  — ионы металла, МА — соль.



**Рис. 14.** Фазовая траектория процесса коррозии (проекция траектории на плоскость  $S_O-S_{OH}$ ).



**Рис. 15.** Экспериментально полученная зависимость коррозионного тока  $I$  от времени  $t$ .



**Рис. 16.** Восстановление аттрактора по экспериментальной зависимости  $I(t)$  с помощью метода возвратных карт (пояснения см. в тексте).

зом, траектория системы в правильно выбранном фазовом пространстве представляет собой странный аттрактор. Чтобы подавить коррозию, следует найти условия, при которых аттрактором системы станет точка. На рис. 17 представлены результаты подавления таким методом коррозионного процесса: в левой части изображена исходная зави-

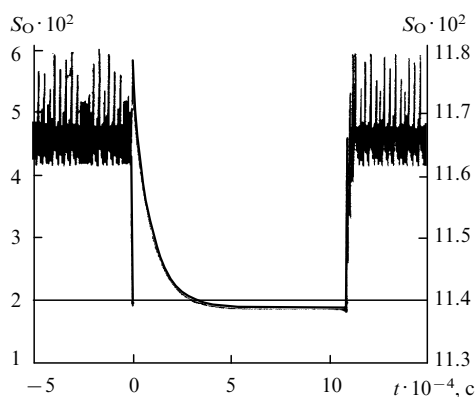


Рис. 17. Подавление хаоса при коррозии металла с помощью специально подобранного электрического сигнала (пояснения см. в тексте).

симось  $S_0$  от времени, а в центральной части — зависимость  $S_0$  от времени после наложения подавляющего сигнала (специально рассчитанного импульса напряжения); после того как подавляющий сигнал снят, в системе вновь возникают беспорядочные колебания (правая часть рис. 17), свидетельствующие о возобновлении коррозии. Если такие импульсы подавать регулярно, то коррозию можно полностью подавить.

## VI. Применение моделей детерминистского хаоса к физико-химическим процессам с низкой воспроизводимостью

В химии материалов довольно часто встречаются твердофазные или гетерофазные процессы с низкой воспроизводимостью. Например, при промышленном производстве монокристаллов многих функциональных материалов (ферриты, пьезоэлектрики) хорошим результатом считается, если брака меньше 75%. В монокристаллах могут варьироваться такие характеристики кристаллов, как размер, форма, состав, дислокационная структура и ряд других, несмотря на то, что условия синтеза контролируются с высокой точностью. Другие примеры процессов с низкой воспроизводимостью можно найти в работах <sup>91–93</sup>.

Традиционным методом изучения динамики хаотических систем является анализ временных рядов, в которых ведется наблюдение за изменением некоторого экспериментально измеряемого параметра. Этот подход позволяет определить, проявляет ли исследуемая система хаотическое поведение, а также получить ценную информацию о динамике системы. Однако в силу специфики твердофазных систем получение характеристической зависимости их параметров от времени не всегда возможно (например, в случае роста монокристаллов). Вместе с тем достаточно легко получить статистические данные о результатах многократных экспериментов, проводившихся в практически идентичных условиях (т.е. в условиях, одинаковых в пределах точности измерений).

Авторами работы <sup>94</sup> предложена процедура нахождения фундаментальных характеристик хаотической системы из статистических данных, полученных при многократном воспроизведении экспериментов. Предполагалось, что низкая воспроизводимость в экспериментах, выполненных в практически идентичных условиях, связана с высокой чувствительностью динамики системы к малым изменениям исходных параметров. Начальные условия для различных экспериментов могут задаваться лишь с некоторой конечной точностью, определяемой точностью используемого оборудования. Однако если исследуемая система хаотична, даже

малые, не фиксируемые в эксперименте различия могут сильно влиять на конечный результат.

В качестве модельной хаотической системы было выбрано дифференциальное уравнение Дюффинга <sup>95</sup>

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 0.05 \frac{dx}{dt} + x^3 = 7.5 \cos t,$$

которое имеет три фазовые переменные: координату  $x$ , скорость  $dx/dt$  и время  $t$ .

Численное интегрирование этого уравнения проводили методом Рунге–Кутты четвертого порядка. Выбранные случайно начальные условия  $x_0 = x(t=0)$  были нормально или равномерно распределены с различными дисперсиями. Во всех численных экспериментах начальные скорости были одинаковы:  $dx/dt = 0$  при  $t = 0$ . Конечное время, по истечении которого прекращали вычисления, было выбрано достаточно большим ( $t \geq 470$  усл. ед.), так что траектория системы в это время находилась на странном аттракторе.

Численный эксперимент показал, что распределение конечных точек, полученных интегрированием при различных начальных условиях, отражает только структуру аттрактора, но не зависит от распределения начальных условий.

Более детальную информацию получали, рассматривая распределение двух (или более) независимых параметров системы. Полученные таким образом конечные значения пар переменных  $\{x, dx/dt\}$  представлены на рис. 18.а. В реальном эксперименте измеряемые параметры могут быть функцией одной или нескольких фазовых переменных. Как видно, конечные значения, полученные при фиксированном времени  $t = 470$ , распределены по сечению Пуанкаре странного аттрактора. Вид данного сечения не зависит от типа и дисперсии начальных условий. Следует отметить, что точно такое

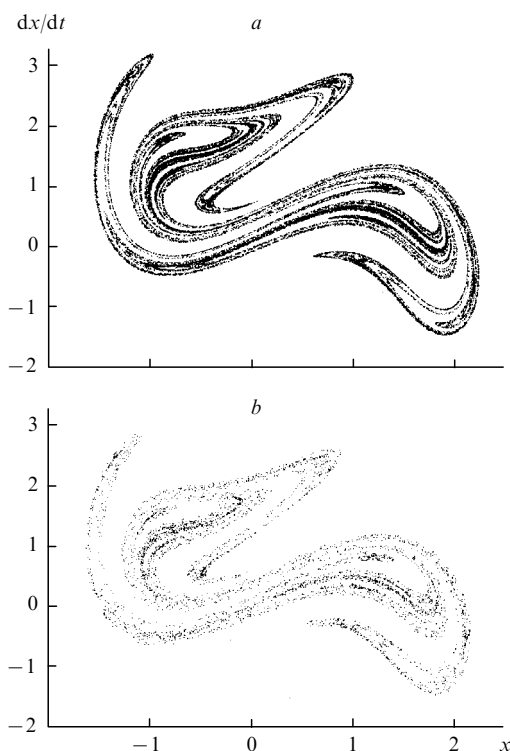


Рис. 18. Сечения Пуанкаре аттрактора Дюффинга, полученные из экспериментов по воспроизводимости ( $t = 470$ , 30 000 точек) (а) и по стандартной процедуре анализа временных последовательностей ( $t_n = 470 + 2\pi n$ , 15 000 точек) (б).

же сечение Пуанкаре можно получить путем стандартной процедуры анализа временного ряда для пары  $\{x, dx/dt\}$  при временах  $470 + 2\pi n$ , где  $n = 1, 2, 3$  (рис. 18, b).

Описанный подход можно использовать при восстановлении аттрактора изучаемой системы, для чего необходимо знать число динамических переменных. Как сказано выше, в рассматриваемом случае осциллятора Дюффинга третьей фазовой переменной является время  $t$ . Для восстановления аттрактора было получено 31 сечение Пуанкаре при различных фиксированных временах  $470 + 2\pi n/30$ ; сечение при  $n = 0$  было эквивалентно сечению при  $n = 30$ . Каждое сечение Пуанкаре содержало 2000 точек, полученных численным интегрированием уравнения Дюффинга при нормально распределенных начальных условиях. Трехмерное изображение странного аттрактора представлено на рис. 19. В общем случае для реконструкции аттрактора системы, характеризующейся низкой воспроизводимостью, необходимо предпринять следующие шаги: 1) измерить максимально возможное число параметров процесса так, чтобы оно заведомо превышало число фазовых переменных; 2) выделить независимые переменные; 3) реконструировать аттрактор путем построения корреляции между независимыми переменными. В силу того, что фундаментальные фазовые переменные системы, как правило, неизвестны, реконструированный аттрактор может иметь искаженную форму. Такая ситуация является обычной и при традиционном восстановлении аттрактора по временному ряду.

Итак, измерение даже одного параметра системы позволит судить, обусловлена ли плохая воспроизводимостью наличием в системе хаоса. В этом случае можно определить такую фундаментальную характеристику хаотической системы, как фрактальную размерность сечения Пуанкаре  $D_P$ , а из нее рассчитать фрактальную размерность странного аттрактора, которая в большинстве случаев превышает  $D_P$  на единицу. Вопрос о возможности использования данных о воспроизводимости для определения других динамических свойств хаотических систем (например, показателей Ляпунова,<sup>96</sup> К-энтропии<sup>97</sup> и т.д.) пока остается открытым.

Другой важной проблемой является число экспериментальных точек, необходимых для получения корректных результатов. Из сказанного выше следует, что даже тысячи экспериментальных точек может оказаться недостаточно. Это служит серьезным препятствием, так как проведение, например, 1000 экспериментов по синтезу монокристаллов — обычно невыполнимая задача. Однако следует отметить, что существует возможность получения более одной точки в отдельном эксперименте. Так, в расплавной технологии

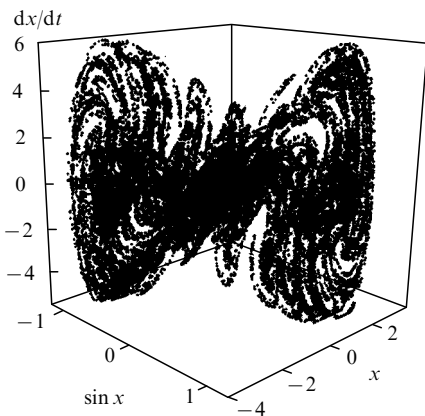


Рис. 19. Трехмерное изображение странного аттрактора осциллятора Дюффинга в координатах  $x - \sin x - dx/dt$ .

получения сверхпроводящих купратов в одном эксперименте получают около 100 монокристаллов, характеризующихся, как правило, различными параметрами (размер, состав и т.д.). В другом способе решения данной проблемы предусмотрено изучение статистики по качеству продукции на крупных производствах. Такой анализ имеет большое значение для указанных производств, так как тесная корреляция низкой воспроизводимости с хаосом дает возможность путем подавления хаоса с помощью ряда известных методов<sup>98,99</sup> значительно улучшить воспроизводимость конечных продуктов.

Рассмотренные выше примеры далеко не исчерпывают перечень материаловедческих проблем, которые можно решить с применением подходов нелинейной динамики. В частности, к таким проблемам относится изучение межфазной границы как самоорганизующейся системы. Авторы работы<sup>100</sup> рассмотрели межфазную границу как открытую неравновесную систему, состоящую из нескольких подсистем, взаимодействие между которыми характеризуется наличием обратных связей и имеет нелинейный характер. Примером межфазной границы, при формировании которой можно наблюдать эффект самоорганизации, является граница полупроводника и электролита. Такая граница включает в себя прилегающий к поверхности полупроводника ионный слой электролита, область чужеродных фаз на поверхности, область с измененной или нарушенной кристаллической структурой собственно полупроводника и область локализации пространственного заряда, сохраняющую объемную кристаллическую структуру полупроводника, но с иными, чем в объеме, электронными характеристиками. Специфические свойства такой поверхности определяются как процессами, протекающими в каждой из этих областей, так и их взаимным влиянием друг на друга. Важная особенность, которая служит предпосылкой возникновения эффекта самоорганизации, состоит в том, что граница формируется в результате взаимодействия электронной подсистемы полупроводника с ионной подсистемой электролита, имеющего нелинейный характер. Эффекты, происходящие при поляризации полупроводников и при адсорбции на их поверхности ряда молекул, чаще всего имеют характер фазовых переходов и приводят к скачкообразному изменению заряда межфазной границы. В ряде случаев эти процессы сопровождаются необратимым изменением заряда, характерным для поверхности полупроводников с низкой плотностью поверхностных состояний. Например, в результате этого эффекта возможно снятие пиннинга уровня Ферми на поверхностях GaAs и GaP и увеличение диапазона значений поверхностного потенциала, что может быть использовано на практике при разработке и создании МДП- (металл–диэлектрик–полупроводник) транзисторов.

Большой интерес представляют выполненные Кукушкиным и Осиповым<sup>101, 102</sup> систематические исследования нелинейных процессов при фазовых переходах первого рода на поверхности твердых тел, а также при получении тонких пленок из многокомпонентного пара. Авторы проанализировали различные модели роста многокомпонентных пленок из пара и из раствора-расплава и предложили эффективные методы управления этими процессами.

## VII. Самоорганизация с образованием супрамолекулярных соединений

Эволюция физико-химической системы на пути от атомарного пара к твердому телу зависит от ее состава. Если система состоит из атомов одного и того же элемента, то сначала образуются двухатомные молекулы с ковалентной связью, затем ассоциаты и кластеры, содержащие большее

число атомов, далее — наночастицы, нередко стабилизируемые в инертной матрице в форме нанокомпозитов. Конечным продуктом сборки является кристалл с ковалентной (алмаз), молекулярной (иод) или металлической (щелочные и щелочноземельные металлы) связью, который при любой температуре, отличной от абсолютного нуля, испытывает разупорядочение с образованием (в простейшем случае) точечных дефектов типа вакансий или атомов, внедренных в междоузлия кристаллической решетки. Таким образом, эволюция, конечным продуктом которой является элементарный кристалл, может быть представлена следующей схемой:

атомарный пар → молекулы → ассоциаты →  
 → кластеры → наночастицы и нанокомпозиты →  
 → реальный кристалл с точечными дефектами →  
 → совершенный кристалл.

Для более сложной в химическом отношении системы взаимодействие разнородных атомов приводит к образованию молекул с преимущественно ковалентной или смешанной ковалентно-ионной связью, степень ионности которой возрастает по мере увеличения разности электроотрицательностей элементов, образующих молекулы. Следующей стадией взаимодействия является образование так называемых супрамолекулярных соединений и супрамолекулярных материалов с межмолекулярной нековалентной связью. В качестве движущей силы процесса образования супермолекул обычно рассматривают стремление системы к минимуму энергии Гиббса, доминирующей составляющей которой является энтальпия образования супермолекул из индивидуальных молекул или молекул и ионов. Несмотря на огромное число публикаций по супрамолекулярной химии, как монографий (см., например,<sup>103–105</sup>), так и статей (см., например,<sup>106–110</sup>), природа самоорганизации в супермолекулах и супрамолекулярных кристаллах остается практически неизученной. Эта неопределенность относится даже к терминологии, используемой в супрамолекулярной химии.<sup>111</sup> В первую очередь речь идет о так называемых процессах самосборки и самоорганизации, которые иногда (но далеко не всегда) различают. Термин самосборка имеет более широкое содержание. Он включает любые виды спонтанного связывания компонентов с использованием как ковалентного, так и нековалентного взаимодействий. Самоорганизация, по определению, данному Леном,<sup>103</sup>

1) включает взаимодействие систем, способных к спонтанному возникновению порядка в пространстве и/или во времени;

2) включает пространственный (структурный) и временной (динамический) порядок как в равновесных, так и в неравновесных диссипативных структурах;

3) затрагивает только нековалентный, супрамолекулярный уровень;

4) приводит к образованию полимолекулярных ансамблей за счет специфически взаимодействующих актов распознавания молекулярными компонентами друг друга.

Чем выше степень и размерность пространственной организации фрагментов, тем с большим основанием их можно рассматривать как организованные (молекулярные слои, мембраны, мицеллы, коллоиды, жидкие кристаллы, молекулярные кристаллы). Таким образом, самоорганизация включает взаимодействие между частями и интеграцию этих взаимодействий, обуславливающие коллективное поведение системы (наблюдаемое, например, при фазовых переходах или при возникновении пространственных и временных волн).

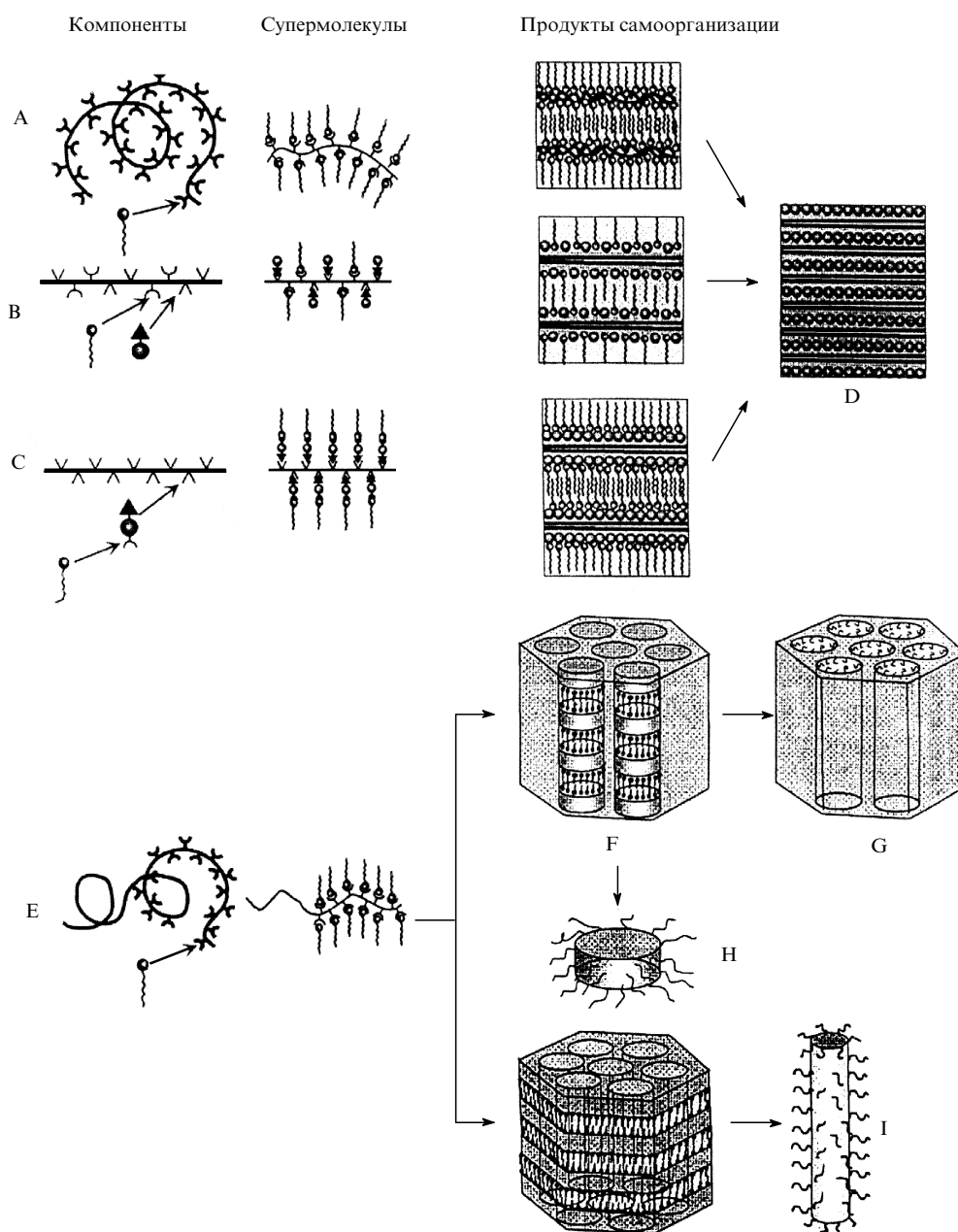
Соотношение консервативной и диссипативной самоорганизации в процессах эволюции физико-химических систем

с образованием супермолекул пока не изучено, хотя, как нам кажется, лишь сложная комбинация диссипативной и консервативной самоорганизации, основанной соответственно на случайности и необходимости, помогает осуществить такую эволюцию. По мнению Мюллера с соавт.,<sup>28</sup> решающую роль в формировании супермолекул играют процессы консервативной самоорганизации, но, как отметил Лен<sup>31</sup>, изучение диссипативных неравновесных процессов, подобных происходящим в биологических системах, составит главную задачу супрамолекулярной химии на будущем этапе ее развития. Важную роль в образовании супермолекул играет предыстория, или топохимическая память, равно как и темплатный эффект, осуществляемый центральным ионом или молекулой по отношению к другим фрагментам образующихся супермолекул. В результате самосборки последних возможно создание новых функциональных материалов.<sup>112</sup>

Рассмотрим в качестве примера самосборку гребнеобразных супермолекул с образованием первичных и вторичных структур.<sup>113</sup> Начнем с гибкого полимера, имеющего свободные связывающие позиции вдоль основной цепи (компонент А на рис. 20). Последняя обычно является полярной, а неполярные боковые группы присоединяются дополнительными связями, образуя гребнеобразные супермолекулы, которые затем самоорганизуются. Боковые цепи соединяются с основной за счет водородных или координационных связей.<sup>114</sup> Авторы работы<sup>115</sup> использовали ионные взаимодействия в комплексах полиэлектролит-сурфактант, чтобы сформировать гребнеобразные супермолекулы. Возникающие при самоорганизации полидоменные структуры могут быть трансформированы в монодоменные.<sup>116</sup> Свойства последних можно направленно формировать, варьируя природу побочных цепей. Например, если побочные цепи частично фторированы, то поверхностная энергия и коэффициент трения материала оказываются пониженными.<sup>117</sup>

Если основная цепь состоит из двойной спирали ДНК, то самоорганизация может быть достигнута благодаря ионному связыванию липосом или катионных сурфактантов с анионными фосфатными фрагментами.<sup>118, 119</sup> Это позволяет конструировать материал с необычными биохимическими свойствами. Например, центры окраски могут быть интеркалированы в спирали ДНК, при этом подавляется их тенденция к агрегации. Такие структуры могут использоваться в качестве темплатов в фотонных материалах.<sup>119</sup> Основная цепь полимера может содержать два типа связывающих позиций, используемых для присоединения различных по природе фрагментов (компонент В на рис. 20).

Боковые цепи могут также иметь различные функциональные группы. Например, в дополнение к побочным цепям, необходимым для самоорганизации, в системе могут присутствовать кислотные группы, действующие как доноры сопряженного полимера, такого как полианилин, что приводит к возникновению электронной проводимости.<sup>120</sup> Дополнительная степень свободы появляется, если полианилин сначала допируют, например камфорсульфоновою кислотой, а затем присоединяют к молекулам гексилрезорцинола (компонент С на рис. 20).<sup>121</sup> Алкильные цепи молекул гексилрезорцинола действуют как пластификаторы, вследствие чего тугоплавкий полимер становится термопластичным. Полианилиновые цепи, допированные камфорсульфоновою кислотой и находящиеся в наночилиндрах, увеличивают проводимость материала. Аналогично можно модифицировать жесткие полимеры, подобные полипиридину, который состоит из гетероатомных колец, связанных в *para*-положениях. Оптические свойства таких полимеров можно регулировать, допируя их камфорсульфоновою кислотой. Последующее связывание с алкилрезорцинолом приводит к образованию гребнеобразных супермолекул, которые самоорганизуются в ламеллы таким образом, что материал становится жидким



**Рис. 20.** Схема самосборки гребнеобразных супермолекул с образованием первичных и вторичных полимерных структур (пояснения см. в тексте).<sup>113</sup>

даже в отсутствие растворителя.<sup>122</sup> Такая необычная жидкость содержит жесткие полимерные «палочки», в ней возможно появление монодоменов, в которых эти «палочки» упорядочены.

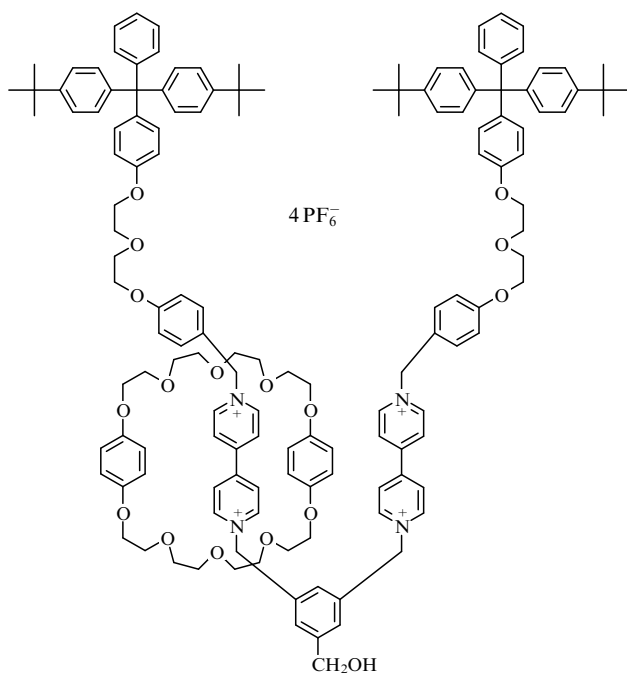
Пластифицирующие молекулы алкилрезорцинола можно удалить испарением в вакууме, при этом цепи в твердых стабильных полимерных пленках соединятся (продукт D на рис. 20). В результате возникает люминесценция, обусловленная поляризацией.<sup>122</sup> В одном и том же полимерном материале можно совместить различные механизмы самоорганизации и распознавания. Например, фрагменты блок-сополимерной самоорганизации длиной от 100 до 200 Å можно комбинировать с фрагментами амфифильной самоорганизации длиной от 10 до 60 Å (компонент E на рис. 20).<sup>114, 123</sup> После селективного формирования одного из блоков проводимость материала можно изменять, используя

последовательность фазовых переходов.<sup>114</sup> Трехмерная проводимость может быть достигнута путем упорядочения локальной структуры.<sup>124</sup> Существует большое разнообразие фаз,<sup>123</sup> таких, например, как ламеллы в цилиндрах (продукт F на рис. 20), которые (по аналогии с продуктом D) также позволяют селективно раскалывать фрагменты супермолекул. Например, исходя из полистирол-блок-поли(4-винилпиридина), в котором пентадецилфенол связан водородными связями, получают структуру, состоящую из стеклообразной полистирольной матрицы, содержащей цилиндрические поры с поли(4-винилпиридиновой) меткой на стенках (продукт G на рис. 20).<sup>125</sup> Подбирая различные блок-сополимеры и амфифилы, можно регулировать толщину стенок пор. В принципе, подбирая соответствующие полимер и растворитель, можно контролировать форму нанобъектов. Так, Сайто<sup>126</sup> «сшил» поли(4-винилпиридиновые) фрагменты,

используя разработанный им метод приготовления наноразмерных коллоидных дисков (продукт Н на рис. 20). Могут быть получены и другие разновидности наночастиц, например полимерные «палочки» (продукт I на рис. 20).<sup>127</sup>

При создании сложных самоорганизованных супермолекул возможно направленное варьирование многих физических параметров. Особенно перспективно использование таких молекул для создания новых поколений биоматериалов, что было с успехом продемонстрировано на примере ДНК и самоорганизованных грибковых белков.<sup>128</sup>

Для получения «молекулярных ключей», которые могут вести себя как логические вентиляльные устройства, авторы работы<sup>129</sup> использовали молекулы ротаксана, активные в окислительно-восстановительных процессах. Молекула ротаксана состоит из гантелеобразной цепи и макроциклического кольца, механически нанизанного на гантель.



Гантелеобразная часть молекул, в свою очередь, состоит из заряженных бипиридиновых фрагментов, а кольцо — из краунэфирных цепочек. Молекулы ротаксана формируются в виде монослоя и располагаются между металлическим и металлооксидным электродами. Электрический сигнал окисляет молекулы ротаксана, вызывая конформационные изменения, ведущие к увеличению сопротивления цепи. Фактически молекулы ротаксана ведут себя как молекулярный переключатель. Открытие ключа (окисление ротаксана) является обратимым процессом, а разница в сопротивлении открытых и закрытых состояний легко различима (изменения в 15–30 раз).

### VIII. Самоорганизация в наносистемах

Уменьшение размера частиц в дисперсной системе до нанометровых величин сопровождается изменением объемных свойств последней, включая параметры (а иногда и тип) кристаллической решетки, температуру плавления, теплопроводность, электропроводность и т.д. Подобное изменение размера частиц меняет характер взаимодействия их друг с другом, в результате которого создаются разнообразные наноструктуры с уникальными оптическими, магнитными, каталитическими и реакционными свойствами.<sup>130, 131</sup> Эти изменения и эффекты проявляются тем сильнее, чем ближе размер частиц к атомарному.<sup>132</sup>

Различают два типа наночастиц: частицы упорядоченного строения размером 1–5 нм, содержащие до 1000 атомов (нанокластеры или нанокристаллы), и собственно наночастицы диаметром от 5 до 100 нм, состоящие из  $10^3$ – $10^6$  атомов.<sup>133</sup> Такая классификация верна лишь для изотропных (сферических) частиц. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или даже два линейных размера, превышающих пороговое значение, но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Соотношение линейных размеров наночастиц позволяет рассматривать их как одно-, двух- или трехмерные (соответственно 1D-, 2D- и 3D-наночастицы).<sup>134</sup> Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер ее структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причем их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. В зависимости от того, какую преимущественную анизотропию имеют структурные элементы наноструктур, их также подразделяют на одно-, двух- и трехмерные.

Наиболее важной отличительной особенностью наносистем является проявление в них эффектов размерного квантования. По мере уменьшения размеров частиц в системе происходит увеличение их удельной поверхности. При этом влияние размеров частиц на термодинамику системы учитывается введением в выражение для свободной энергии дополнительного слагаемого  $\gamma ds$ , где  $\gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения, не зависящий от размера,  $s$  — площадь поверхности. Согласно уравнению Томпсона, по мере уменьшения размеров частиц происходит увеличение равновесного давления пара и растворимости, изменяются температуры плавления и других фазовых переходов. Ряд экстенсивных свойств системы, связанных с протеканием процессов на ее поверхности, таких как адсорбция и катализ, пропорциональны удельной поверхности. Значение удельной поверхности частиц резко возрастает по мере приближения их размера к атомарному, что связано со значительным увеличением числа атомов на поверхности.

Вместе с тем многие свойства материалов (в том числе магнитные, оптические, электрические) являются следствием коллективных взаимодействий в твердом теле и не могут сохраняться при переходе от объемного материала к наночастице. В этом случае свойства веществ не могут быть объяснены только увеличением их удельной поверхности и ростом числа поверхностных атомов без учета квантоворазмерных эффектов. Примерами могут служить такие явления, как образование квантовых точек в случае, когда размеры частиц полупроводника соизмеримы с дебройлевской длиной волны электрона, изменение ширины запрещенной зоны за счет локализации экситонов, переход ферромагнитных материалов в суперпарамагнитное состояние. Однако иногда размерный эффект проявляется даже в таких свойствах веществ, как их каталитическая активность или реакционная способность: с уменьшением размера частиц может наблюдаться как резкое увеличение, так и уменьшение активности, отнесенной к одному атому металла. Как правило, этот эффект особенно ярко выражен для нанокластеров.

Магнитные, электрические и оптические свойства вещества также сильно меняются с уменьшением размеров частиц от 5–10 нм.<sup>135, 136</sup> Для нанокластеров наблюдается немонотонная зависимость их свойств от величины кластера, т.е. от числа атомов в нем.<sup>136</sup>

По-видимому, наличие у нанокластеров уникальных свойств связано с ограниченным числом составляющих их атомов. Установлено, что в большинстве случаев формирование ядра кластера происходит в соответствии с концепцией плотной упаковки атомов. Число атомов в ядре, построен-

ном в виде правильного 12-вершинного многогранника, составляет

$$N = \frac{10n^3 + 15n^2 + 11n + 3}{3},$$

где  $n$  — число слоев вокруг центрального атома. Таким образом, минимальное по размеру плотноупакованное ядро содержит 13 атомов, из которых один является центральным, а остальные принадлежат первому внешнему слою. В результате получается набор «магических» чисел  $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869$  и т.д., соответствующих наиболее стабильным ядрам кластеров.<sup>136, 137</sup> Тенденция формирования ядер с «магическим» числом атомов хорошо прослеживается на примере металлических кластеров: синтезирован ряд соединений золота, родия, платины и палладия, содержащих от 13 атомов металла (например,  $[\text{Au}_{13}(\text{diphos})_6(\text{NO}_3)_4]$ , где diphos —  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) до 2057 атомов (например,  $\text{Pd}_{2057}(\text{phen})_{840-1600}$ ).<sup>138</sup> Необходимо отметить, что помимо стабильных кластеров с «магическим» числом атомов формируются и промежуточные кластеры с иным числом атомов. Существованием энергетически более выгодных «магических» кластеров можно объяснить немонокотную зависимость свойств нанокластеров от их размеров.<sup>139</sup> При переходе от кластеров к наночастицам такая немонокотность становится уже не столь заметной. В детальных исследованиях электропроводности, теплоемкости и магнитной восприимчивости кластеров золота и палладия установлено их существенное отличие от соответствующих свойств массивного металла.<sup>140</sup> Было показано, что атомные орбитали металла, составляющие ядро кластера, в отличие от орбиталей тех же металлов в массивном образце, не делокализованы, а формируют дискретные энергетические уровни, отличные от молекулярных орбиталей. При переходе от объемного металла к нанокластерам, а затем к молекулам и одиночным атомам наблюдается переход от делокализованных s- и d-электронов, формирующих зону проводимости, к локализованным электронам, формирующим дискретные уровни в кластере, и затем к молекулярным и атомным орбиталам. Появление дискретных электронных уровней в кластерах приводит к появлению одноэлектронных переходов, характерных для одиночных атомов.

Очень интересные квантоворазмерные эффекты наблюдали при изучении магнитной восприимчивости и теплоемкости нанокластеров.<sup>141</sup> Так, установлено, что магнитная восприимчивость кластера  $\text{Pd}_{2057}$ , как и объемного образца палладия, не зависит от температуры (абсолютные значения восприимчивости кластера значительно меньше, чем у массивного металла), т.е. с учетом магнитных эффектов такой кластер является парамагнетиком Паули и подобен объемному металлу. Уменьшение размера кластера до  $\text{Pd}_{1415}$  приводит к росту магнитной восприимчивости в области низких температур, что хорошо согласуется с результатами квантово-механических расчетов и связано с уменьшением плотности состояний вблизи уровня Ферми. Вместе с тем увеличение размера кластера приводит к росту удельной магнитной восприимчивости, которая при размере частиц  $\sim 30$  нм становится равной значению для объемного металла. Температурная зависимость теплопроводности нанокластеров квадратичная (или сложнее), в то время как для объемного материала и более крупных наночастиц эта зависимость линейная. Квадратичная температурная зависимость теплопроводности характерна для аморфных тел, в случае же наносистем ее связывают с туннельными эффектами.

Мы рассмотрели лишь несколько примеров специфических свойств наночастиц, образованных малым числом атомов. Благодаря малому числу атомов эти свойства

можно удовлетворительно описать с использованием подходов квантовой механики. Однако многие фундаментальные свойства вещества в нанокристаллическом состоянии отличны от свойств массивных материалов в достаточно широком диапазоне размеров, вплоть до сотен нанометров.<sup>142</sup> В этом случае возможно использование как статистических, так и термодинамических подходов, учитывающих избыточную поверхностную энергию.<sup>143</sup>

Благодаря наличию у наночастиц и наноструктур уникальных физико-химических свойств большой интерес представляет создание функциональных наноматериалов на их основе. В последнее время особое внимание уделяется магнитным и полупроводниковым наноматериалам. Это связано с огромной практической значимостью этих классов материалов для развития информационных технологий. Так, суперпарамагнитные материалы на основе нанокристаллов переходных металлов (например, Fe, Co, Ni) применяют в устройствах памяти со сверхвысокой плотностью записи информации.<sup>144</sup> Наноматериалы на основе полупроводников (например, типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  и  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$ ) обладают уникальными оптическими свойствами и являются перспективными материалами для активных элементов лазеров с перестраиваемой длиной волны, элементов нелинейной оптики и устройств наноэлектроники.<sup>145</sup>

Прогресс в изучении наносистем тесно связан с совершенствованием методов автоионной, туннельной, атомно-силовой и электронной микроскопии высокого разрешения, с помощью которых возможны визуализация и определение свойств отдельных наночастиц, а также с развитием вычислительных методов до уровня, позволяющего приступить к моделированию молекулярного движения в больших коллективах молекул.

Обобщая опыт исследования наносистем,<sup>146</sup> можно сделать следующие выводы.

1. Современные теоретические представления о наносистемах слишком приближены для того, чтобы стать основой использования наносистем на практике. Теорию наносистем необходимо существенно уточнить и детализировать. Большинство наносистем находится вдали от равновесия и их состояние непрерывно изменяется во времени. Поэтому важнейшей задачей является установление законов физико-химической эволюции наносистем. Данные о такой эволюции пока единичны.

2. Методической основой изучения свойств наносистем должно быть сочетание эксперимента с математическим моделированием. Именно путем сочетания «натурного и вычислительного экспериментов» получены основные данные о наносистемах, допускающие однозначную интерпретацию.

3. Характеризация наносистем остается сложнейшей задачей. Количественные данные о свойствах отдельных наночастиц труднодоступны. Важной является информация о поведении наночастиц в измерительных приборах. Наиболее информативными оказываются исследования научных коллективов, которые имеют возможность не только использовать, но и модифицировать измерительные устройства и перенастраивать их в процессе измерений.

4. В настоящее время исследования наносистем сосредоточены в основном на следующих направлениях:

- разработка теории получения и функционирования наноматериалов, в том числе сверхпрочных металлов и сплавов, керамики и пленочных композиций, материалов с особыми оптическими, магнитными и электрическими свойствами;

- создание физико-химических основ нанотехнологий, включая разработку способов получения и характеристики технологических наносистем, а также изучение их поведения в производственных условиях;



— развитие нанофармакопеи и наномедицины, включая разработку методов синтеза и характеристики лекарственных ультрадисперсных веществ, а также изучение механизма их взаимодействия с живыми организмами;

— создание экологической нанофизикохимии, занимающейся изучением механизмов образования и превращений природных и техногенных аэро- и гидрозолей, приводящих к загрязнению окружающей среды, а также разработка способов очистки среды от наночастиц.

Эксперименты с гидроксипатитом, аспирином (ацетилсалициловой кислотой) и фталоцианинами показали, что перевод вещества в ультрадисперсную форму резко изменяет его лечебное действие, причем открывается возможность образования лекарственного вещества непосредственно внутри пораженных тканей. Поэтому важнейшей задачей является развитие представлений о физико-химической эволюции ультрадисперсного лекарства с момента его образования в химическом реакторе или в тканях до полного выведения из организма. В обзоре Мелихова<sup>146</sup> поставлена задача развития физико-химической эволюции нанолечкарств, которая должна обеспечивать решение следующих прикладных задач.

1. Создание группы стимуляторов остеогенеза, средств против остеопороза и носителей лекарств на основе наногидроксипатита. Так, препарат «Остим-100» (нанодисперсный гидроксипатит) оказался столь эффективным средством ускорения регенерации костной ткани, что открылись перспективы его включения в композиты с антибиотиками и гормонами с широким спектром лечебного действия. Однако для этого наночастицам гидроксипатита нужно «привить» способность входить в «комплексы» с макромолекулами разной природы.

2. Создание «наножидкостей» на основе гидроксипатита и гидроталькита с примесью оксидов железа для направленной транспортировки лекарственных веществ в организме при помощи магнитного поля. Предварительные опыты показали, что в межслоевые пространства микрокристаллов гидроталькита и в агрегаты двумерных кристаллов гидроксипатита можно ввести значительные количества лекарственных средств разной природы, а также магнитные наночастицы оксидов железа, сделав эти препараты чувствительными к магнитному полю. Поэтому представляется

целесообразным работать над превращением данных форм в лекарственные средства.

3. Разработка способов получения наноструктурированных сплавов на основе нитинолов для создания материалов для имплантантов и медицинских инструментов. Эксперименты показали, что переход к наноструктурированным сплавам значительно улучшает их потребительские свойства. Однако, чтобы сплав максимально отвечал требованиям медицины, нужно изучать его физико-химическую эволюцию.

4. Разработка методов лечения опухолевых заболеваний путем соностимулированного угнетения развития и уничтожения дефектных клеток ультрадисперсными веществами; поиск веществ, селективно кристаллизующихся и накапливающихся в раковых клетках. Есть экспериментальные основания считать, что раковые клетки, накопившие достаточное количество наночастиц некоторых фталоцианинов, можно уничтожить слабым акустическим полем. В исследованиях по кристаллосенсорике установлено, что частота образования твердых наночастиц в клетках может увеличиваться при малых изменениях состава и молекулярной структуры веществ, входящих в клетки. Поэтому поиск веществ, селективно образующих наночастицы в раковых клетках и обеспечивающих их уничтожение акустическим полем, безвредным для здоровых клеток, может стать перспективным направлением в фармакологии.

Возвращаясь к вопросу о роли нелинейных процессов и самоорганизации в химии наноматериалов, следует подчеркнуть, что процессы самоорганизации возможны на разных стадиях их синтеза и эксплуатации, начиная с формирования нанокристаллитов или нанокластеров и заканчивая длительным функционированием наноструктур в разнообразных технических, технологических или биомедицинских системах.<sup>147, 148</sup>

Действительно, в большинстве случаев наночастицы (нанокластеры) формируются в условиях, далеких от равновесия, что позволяет обеспечить необходимое соотношение скорости спонтанного зародышеобразования и роста зародышей до определенных размеров. Исторически первыми возникли методы получения наночастиц, использующие приемы коллоидной химии и позволяющие синтезировать частицы размером от 1 нм до 100 мкм. На рис. 21 сопостав-

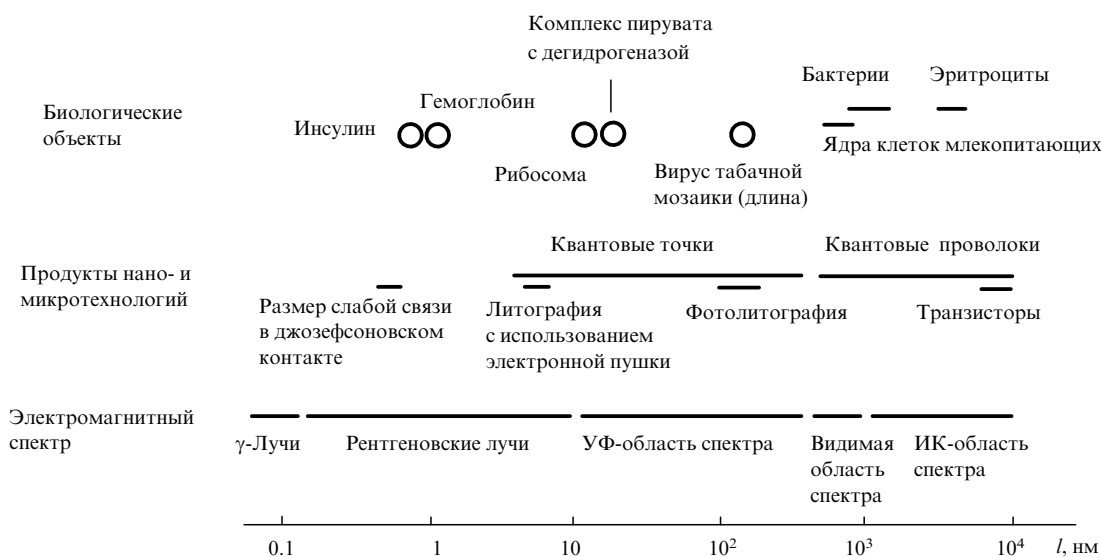


Рис. 21. Размеры различных коллоидных объектов.

лены различные коллоидные системы, наиболее часто встречающиеся на практике.

В 1968 г. Штёбер, Финк и Бон<sup>149</sup> впервые продемонстрировали эффективность использования методов поликонденсации для получения монодисперсных частиц кремнезема. Они подвергли гидролизу раствор тетраэтилортосиликата в спирте при высоких значениях pH и получили однородные сферические частицы аморфного SiO<sub>2</sub>, размер которых можно было регулировать от 50 нм до 2 мкм, только изменяя концентрацию реагентов. Большой вклад в развитие методов поликонденсации внесли Матиевич с сотр.<sup>150–154</sup> и авторы работ<sup>155–157</sup>. В работе<sup>158</sup> проанализированы методы формирования коллоидных частиц в растворах при поликонденсации как в присутствии поверхностно-активных веществ, предотвращающих агрегацию, так и в их отсутствие.

Следующую группу методов получения наночастиц составляют высокоэнергетические методы, основанные на быстрой конденсации паров в условиях, исключающих агрегацию и рост образующихся частиц. Основные различия между методами этой группы состоят в способах испарения исходного вещества и стабилизации наночастиц. Испарение можно проводить плазменным возбуждением, с помощью лазерного излучения, в вольтовой дуге, путем термического воздействия и т.д.<sup>159–161</sup> Конденсация осуществляется либо в присутствии поверхностно-активного вещества, адсорбция которого на поверхности частиц замедляет их рост, либо на холодной подложке, когда рост частиц ограничен скоростью диффузии.<sup>162</sup>

Еще одна группа методов основана на использовании пространственно-ограниченных систем — так называемый синтез в нанореакторах (мицеллах, каплях, пленках и т.д.).<sup>163</sup> К числу таких методов относятся синтез в обращенных мицеллах, в пленках Лэнгмюра–Блоджетт, в адсорбционных слоях и др.<sup>164–167</sup> Очевидно, что размер образующихся при этом частиц не может быть больше размера соответствующего нанореактора, поэтому указанными методами можно получать монодисперсные системы.<sup>168</sup> К этой же группе можно отнести биомиметический и биологический методы, в которых в качестве нанореакторов выступают биомолекулы (белки, ДНК и пр.).<sup>169–171</sup>

Метод синтеза в коллоидных нанореакторах позволяет не только получать наночастицы с очень узким и контролируемым распределением по размерам, но и частицы с различными формами и анизотропией (в том числе и малоразмерные), а также частицы с покрытиями. Этот метод используют для получения практически всех классов наноструктур — от однокомпонентных металлических до многокомпонентных оксидных.<sup>172–174</sup>

Необходимо отметить, что использование свободных наночастиц в качестве материалов затруднено из-за метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Как отмечалось выше, это связано с увеличением удельной поверхности частиц по мере уменьшения их линейных размеров до нанометровых, что приводит к возрастанию химической активности соединения и усилению агрегации наночастиц. Для решения этой проблемы наиболее часто применяют подход, связанный с получением нанокомпозитных материалов, т.е. наночастиц, заключенных в химически инертную матрицу.<sup>175</sup> Использование такого приема позволяет избежать агрегации наночастиц и защитить их от внешних воздействий (например, от окисления кислородом воздуха), что существенно облегчает практическое применение наноматериалов.

В настоящее время предложено около десятка способов матричной изоляции наночастиц, которые можно условно разделить на две группы: получение свободных наночастиц с последующим их инкорпорированием в инертную матрицу и непосредственное формирование наноструктур в объеме

матрицы в процессе химической модификации последней.<sup>176,177</sup> Первый вариант синтеза отличается простотой реализации, однако накладывает серьезные ограничения на выбор матрицы. В качестве матриц, как правило, используют органические полимерные соединения, не отличающиеся высокой термической устойчивостью и не всегда обладающие необходимыми физическими свойствами (например, высокой оптической прозрачностью).<sup>178</sup> Кроме того, при инкорпорировании не исключены процессы агрегации наночастиц.<sup>179</sup> Второй метод позволяет не только избежать этих недостатков, но и дает возможность непосредственно контролировать параметры наночастиц в матрице на стадии их формирования и даже менять эти параметры в процессе эксплуатации материала. В этом случае матрица должна содержать некие структурные пустоты, которые могут быть заполнены соединениями, последующая модификация которых привела бы к формированию наночастиц в этих пустотах.<sup>180</sup> Другими словами, эти пустоты должны ограничивать зону протекания реакции с участием внедренных в них соединений, т.е. выступать в роли своеобразных нанореакторов. Очевидно, что, выбирая соединения с разной формой структурных пустот, можно осуществлять синтез наноструктур с различными морфологией и анизотропией.

Наиболее известным примером такого подхода является синтез наноматериалов с использованием пористых оксидных матриц (обычно SiO<sub>2</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).<sup>181,182</sup> При данном варианте синтеза в поры вводят различные соединения, которые затем подвергают химической модификации. Однако из-за неупорядоченности пористой структуры и широкого распределения пор по размерам получить удовлетворительно сформированные наносистемы практически невозможно. Как правило, такие материалы используют в катализе, где требования к монодисперсности частиц и к их морфологии не очень высоки.<sup>183</sup> Если использовать пористые материалы с упорядоченной структурой пор, такие как мезопористый оксид кремния и цеолиты, имеющие одномерные каналы или двумерные полости,<sup>184–186</sup> то удастся получить наночастицы нитевидной, пластинчатой или сферической формы (в зависимости от типа пористой структуры) с узким распределением частиц по размерам.<sup>187,188</sup> Иногда для быстрого направленного формирования наночастиц в матрице прибегают к дополнительным физическим воздействиям (например, ультразвуковому, микроволновому и лазерному облучению).<sup>189–191</sup> Однако жесткая пористая структура не дает возможности менять размеры и морфологию частиц во время синтеза. Как правило, эти параметры сильно зависят от размера и морфологии пор.<sup>192</sup>

По-видимому, удачным вариантом рассматриваемого метода является использование структур с переменным размером полостей. Перспективным представляется использование соединений со структурой слоистых алюмосиликатов.<sup>193</sup> В этих соединениях слои связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что позволяет легко изменять размер межслоевого пространства. Кроме того, слоистая структура дает возможность значительно ускорить диффузию газов в межслоевом пространстве и тем самым облегчить химическую модификацию слоистых соединений.<sup>194,195</sup>

Опубликовано несколько десятков статей, посвященных синтезу нанокомпозитов с использованием слоистых соединений.<sup>196–200</sup> В большинстве случаев речь идет о соединениях с отрицательно заряженными слоями и катионами в межслоевом пространстве (алюмосиликаты). Однако такие соединения, как правило, нестехиометричны, сильно гидратированы и имеют сшивки между слоями, что существенно усложняет синтез наноматериалов и негативно сказывается на воспроизводимости их свойств.<sup>201,202</sup>

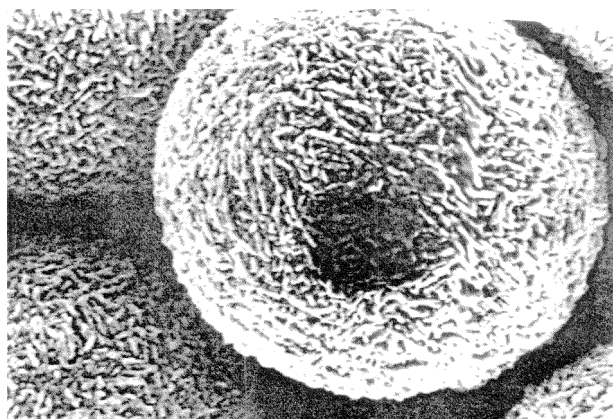


Рис. 22. Микрофотография коллоидной частицы золота, сформированной в результате самопроизвольной агрегации нанокристаллитов со средним размером  $35 \pm 5$  нм.

Из-за большой поверхности нанокластеров, а следовательно, избыточной поверхностной энергии, неизбежны процессы агрегации, направленные в сторону уменьшения энергии Гиббса. Эти процессы самопроизвольны и в отсутствие кинетических затруднений могут быть описаны в рамках модели консервативной самоорганизации. На рис. 22 представлена коллоидная частица золота почти сферической формы, полученная в результате самопроизвольной агрегации нанокристаллитов со средним размером  $35 \pm 5$  нм.<sup>203</sup> Как справедливо отмечено в работе<sup>204</sup>, формирование наноструктур из нанокластеров подобно формированию объемных кристаллов из атомов с той принципиальной разницей, что у кластеров, в отличие от атомов, имеется реальная поверхность и существуют межкластерные границы. Более того, межкластерные взаимодействия создают напряжения, избыточную энергию и избыточное давление на границах кластеров. Избыточную энергию, подходящуюся на одну дислокацию, можно рассчитать по формуле

$$E_d = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r}{r_0}$$

где  $G$  — модуль сдвига,  $b$  — вектор Бюргерса, характеризующий размер смещения краевой дислокации,  $\nu$  — коэффициент Пуассона (обычно равный 0.3),  $r$  — максимальное расстояние, на котором сохраняется влияние дислокаций,  $r_0$  — минимальный размер дислокации. Если считать, что концентрация дислокаций в кластере определяется отношением площади поверхности кластера к его объему, то плотность избыточной энергии кластера выражается формулой

$$\varepsilon = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \frac{1}{R} \ln \frac{r}{r_0},$$

где  $R$  — размер кластера.

Таким образом, плотность избыточной энергии убывает с увеличением размера кластера  $R$ , и для массивного материала она равна нулю.

При рассмотрении влияния дефектов и дислокаций на свойства наносистем, построенных из нанокластеров произвольных размеров, необходимо исходить из термодинамической концентрации дефектов и дислокаций, учитывающей химический потенциал и избыточную энергию поверхности кластера. Избыточная энергия приводит к возникновению избыточного давления, которое для кластеров размером

1 нм оценивается значением  $\sim 10^9$  Па.<sup>136</sup> Если пренебречь разностью давлений внутри кластера и на его поверхности, то концентрацию дефектов в кластере ( $c_0$ ) можно рассчитать по формуле

$$c_0 = \frac{a(3R^2 - 3aR + a^2)}{R^3},$$

где  $a$  — толщина поверхностного слоя.

С учетом разности давлений в кластере и на его поверхности авторы обзора<sup>136</sup> получили соотношение

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{2\alpha V/R}{kT}\right),$$

где  $\alpha$  — поверхностное напряжение,  $V$  — объем дефекта.

Зависимость  $c$  от размера кластера представлена на рис. 23. Максимум на кривой  $c=f(R/a)$  наблюдается при  $R/a = 25$ , что соответствует значениям  $R = 10-50$  нм. Кластеры именно такого размера, обладающие максимальной концентрацией дефектов и максимальной избыточной энергией, участвуют в формировании наносистем.

В наноструктурах, построенных из молекулярных кластеров  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{SF}_6$ , наблюдается увеличение напряжений с увеличением размера кластера.<sup>205</sup> Исследования наносистем методом рентгеновской дифракции свидетельствуют о влиянии размеров кластеров и межфазных напряжений на структуру наносистем.<sup>206</sup> Анализ нанокристаллических образцов Al, Ru, Cu, AlRu показал,<sup>207,208</sup> что их деформация составляет 1–3%, что заметно превышает деформацию крупнозернистых металлов. Установлено,<sup>209</sup> что кластеры малых размеров не вносят вклад в упругие искажения кристаллической решетки, обусловленные дислокациями на границах раздела. Основной вклад принадлежит крупным нанокластерам. Следовательно, существует промежуточная область размеров нанокластеров, в которой влияние напряжений на границах раздела максимально, что согласуется с выводами, сделанными на основании термодинамической модели влияния дефектов.

Наносистемы характеризуются необычными механическими свойствами. При комнатной температуре их микротвердость в 2–7 раз выше, чем микротвердость соответствующих массивных материалов. Микротвердость кластера по Виккерсу выражается уравнением<sup>210</sup>

$$H_V \approx H_0 + kR^{-1/2}$$

и возрастает с уменьшением его размера  $R$ . Уменьшение размеров кластеров Ag, Cu, Pd, Fe, Ni сопровождается

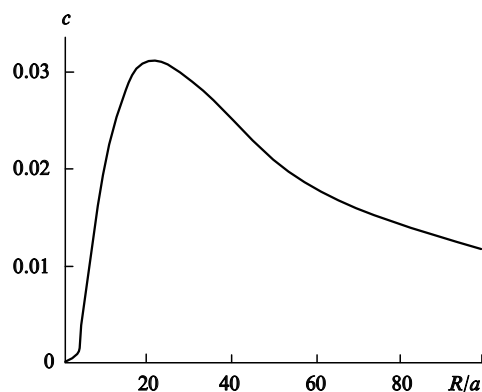


Рис. 23. Зависимость концентрации дефектов в кластерах от размеров последних.

увеличением твердости наносистем.<sup>211</sup> Микротвердость наносистемы зависит также от условий ее обработки. Эти условия влияют как на структуру границ раздела и взаимодействие кластеров, так и на их размер. Например, релаксация и отжиг дефектов на межфазных границах при неизменном размере кластеров  $\text{Al}_{0.85}\text{Mg}_{1.5}$  ( $R \approx 150$  нм) приводят к снижению микротвердости от 1.7 до 1.45 ГПа.<sup>212</sup> Однако в гораздо большей степени отжиг влияет на значение  $R$ . Так, термообработка наносистемы, построенной из кластеров палладия, при 475–600 К приводит к увеличению размеров этих кластеров и, соответственно, к уменьшению микротвердости системы почти в 3 раза.

Другой отличительной особенностью наносистем является их сверхпластичность, появление которой наблюдали<sup>213</sup> у нанокристаллических Ni и  $\text{Ni}_3\text{Al}$  при 470 и 450°C соответственно (что почти втрое ниже температур плавления этих веществ). Большой интерес как для теоретических исследований, так и для практического использования представляет сверхпластичность оксидной керамики. Данные работы<sup>214</sup> свидетельствуют о том, что это свойство проявляется в области размеров кластеров от 1 нм до 1 мкм, причем размеры кластеров не должны изменяться при термической обработке. Наличие аморфной фазы может влиять на эффект сверхпластичности.<sup>215</sup>

Большой интерес представляют структурные превращения в наносистемах. Установлено,<sup>216</sup> что нанокластеры, построенные из термодинамически нестабильной фазы  $\gamma\text{-Fe}$ , устойчивы даже при комнатной температуре, тогда как в массивном материале они устойчивы лишь при температуре 800°C. Известны<sup>217</sup> также нанокластеры CdS со структурой каменной соли; массивный объемный образец CdS с такой же структурой стабилен лишь при высоком давлении. Стабилизацию неравновесных при данной температуре структур за счет образования небольших кластеров с  $R < 10$  нм можно объяснить действием поверхностной энергии и давления, создаваемого поверхностным натяжением, которое для кластеров размером 1–2 нм достигает нескольких гигапаскалей.

Термодинамические особенности поведения наносистем, включая поверхностные явления, фазовые превращения и процессы агрегации свободных молекул или ионов с образованием разнообразных надмолекулярных структур, рассмотрены в работах<sup>218, 219</sup>.

## IX. Фрактальные, эпитаксиальные, темплатные структуры и нанокompозиты

В результате эволюции любых физико-химических систем, находящихся в неравновесных условиях, возможно образование разнообразных структур (включая фрактальные, эпитаксиальные, темплатные) и нанокompозитов.

Формирование фрактальных структур в макро- и в наносистемах связано с проявлением диссипативной самоорганизации в условиях, когда движущая сила процесса (например, градиент температуры или химического потенциала) превышает критическое значение, отвечающее точке бифуркации. Многие материалы имеют фрактальную структуру на разных этапах их получения и эксплуатации.<sup>220, 221</sup> Классическим примером может быть образование фрактальных частиц в процессах агрегации в растворах и в газах.<sup>222–224</sup> Широко известно образование дендритоподобных структур, например при неравновесном электрохимическом осаждении металлов, при затвердевании сплавов в условиях сильного переохлаждения или в процессах фазового распада.<sup>224–227</sup> Структура поверхности многих катализаторов и адсорбентов также описывается в рамках фрактальной геометрии.<sup>228</sup> Наконец, фрактальной структурой обладают трещины и поверхности, образующиеся при разрушении многих материалов.<sup>229–231</sup> Очевидно, что характерная для фрактальных

объектов геометрическая периодичность существенно влияет на их поведение в различных физико-химических процессах, среди которых наиболее важными для материаловедения являются процессы термической обработки, каталитические и поверхностные явления, твердофазные реакции. Фрактальная структура также влияет на диффузию в таких объектах.

Основные закономерности и особенности диффузионных и реакционных процессов во фрактальных средах, протекающих без изменения фрактальной структуры, исследованы достаточно детально.<sup>232–235</sup> Гораздо меньшее внимание уделено влиянию избыточной поверхностной энергии и значительной геометрической неоднородности на термодинамические и кинетические свойства фрактальных объектов, в частности, на их поведение в процессах старения, спекания и т.д. При этом особый интерес для материаловедения представляют процессы эволюции дендритных включений при отжиге, явления залечивания трещин в керамических материалах, структурные изменения в композитах при повышенных температурах и т.д. Общим свойством указанных процессов является то, что они протекают в условиях неизменности количества вещества в системе, т.е. при сохранении параметра порядка. Этим они отличаются от процессов растворения частиц в активной среде или травления.

Авторами работы<sup>236</sup> выполнено компьютерное моделирование эволюции фрактальных частиц в системах с сохраняющимся параметром порядка при старении и спекании. Фрактальный кластер генерировали по механизму ограниченной диффузией агрегации (ОДА) с заданными вероятностями присоединения, причем предполагалось, что изменение плотности в каждой точке кластера происходит в соответствии с уравнением Кана – Хиллиарда

$$\frac{dc}{dt} = \nabla^2 c - V(c),$$

где  $c$  — безразмерная плотность  $0 \ll c \ll 1$ ;  $V(c) = K(c^2 - c)^2$  — потенциал, минимумы которого соответствуют объемной ( $c = 1$ ) и свободной ( $c = 0$ ) фазам,  $K$  — коэффициент. Геометрическое строение полученных частиц на разных стадиях эволюции характеризовали с помощью метода box-counting и анализа корреляционных функций. Оказалось, что наблюдаемый сценарий эволюции существенно зависит от геометрии исходных частиц, задаваемой отношением верхней и нижней границ фрактальности  $R_{\max}/R_{\min}$  и величиной фрактальной размерности  $D$ .

Установлено,<sup>236</sup> что в зависимости от интервала самоподобия исходного объекта эволюция фрактального кластера протекает по-разному: с фрагментацией исходных частиц при больших интервалах (рис. 24) и без фрагментации — при малых интервалах (рис. 25).

Фундаментальной основой формирования эпитаксиальных структур служит принцип ориентационного и размерного соответствия, впервые сформулированный С.Т.Конобеевским, а также Данковым (см.<sup>237</sup>). В соответствии с этим принципом форма и ориентировка зародышей новых фаз при кристаллизации в анизотропной среде должны соответствовать минимуму свободной энергии, а этот минимум обеспечивается при максимальном сходстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях новой и старой фаз. Условие ориентированной кристаллизации выражается неравенством

$$A + E - Z \leq A_1,$$

в котором  $A$  и  $E$  — соответственно работа образования и энергия двумерного зародыша при ориентированной кристаллизации;  $Z$  — работа сил адгезии, обуславливающих повышенную деформацию;  $A_1$  — работа образования трехмерного зародыша при неориентированной кристаллизации.

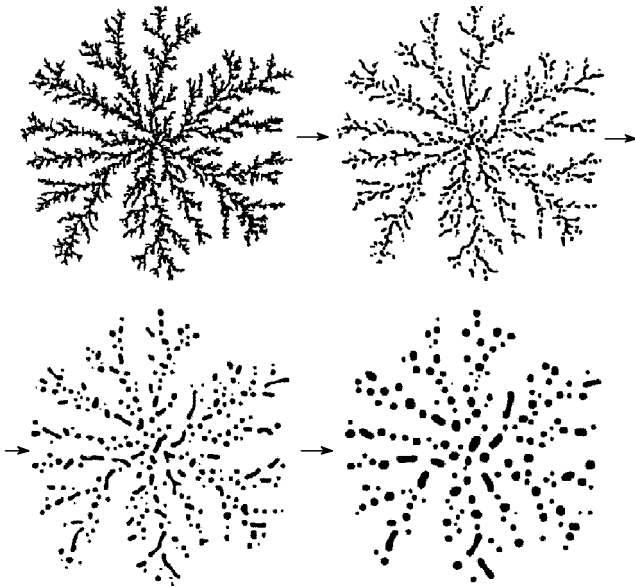


Рис. 24. Схема эволюции фрактального кластера, протекающей с фрагментацией.

Показано,<sup>238, 239</sup> что ориентированная кристаллизация возможна, если предельная разность параметров сопрягающихся решеток не превышает 18%.

Установлено,<sup>240</sup> что эпитаксиальная стабилизация нередко приводит к образованию пленочных структур, которые в отсутствие подобной стабилизации являются термодинамически нестабильными. Наглядным примером такой стабилизации является образование тонких пленок никелатов и кобальтитов РЗЭ на подложках типа  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{NdGaO}_3$ , хотя значение изменения энергии Гиббса реакций

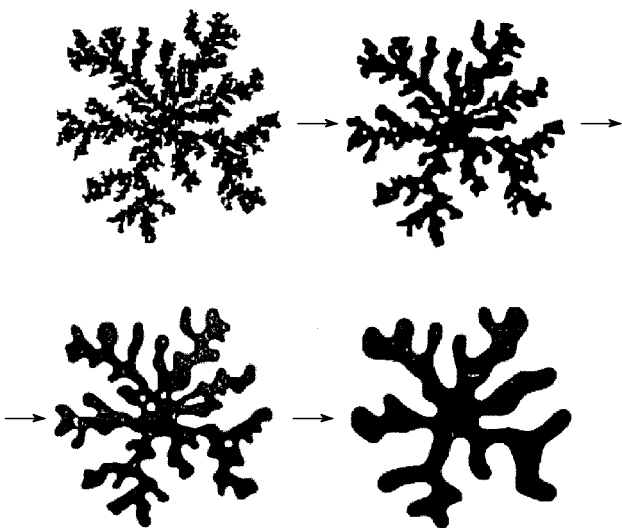
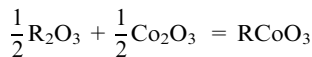
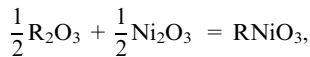


Рис. 25. Схема эволюции фрактального кластера, протекающей без фрагментации.

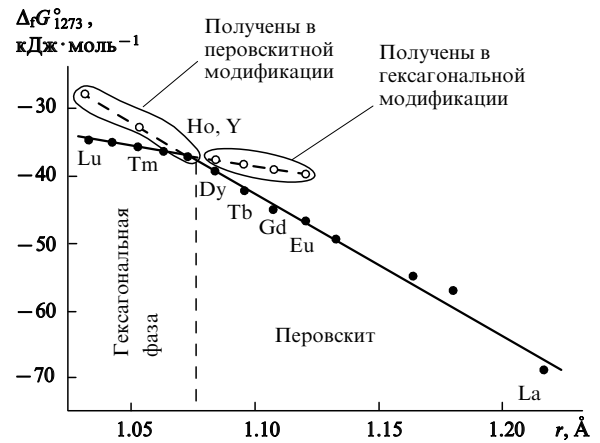
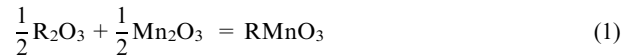


Рис. 26. Зависимость  $\Delta_r G^\circ$  для реакции (1) от ионного радиуса РЗЭ.<sup>241</sup>

положительно, и, следовательно, сами никелаты и кобальтиты (объемные фазы) термодинамически неустойчивы.

Другим примером стабилизации эпитаксиальных структур может служить поведение манганитов РЗЭ, которые разделяются на два подмножества: объемные образцы  $\text{RMnO}_3$  (R — легкие РЗЭ от La до Dy включительно) имеют структуру перовскита ( $Pnma$ ), а образцы  $\text{RMnO}_3$  (R — тяжелые РЗЭ от Ho до Lu) — гексагональную структуру ( $P6_3mc$ ). На рис. 26 представлена зависимость  $\Delta_r G^\circ$  для реакции



от ионного радиуса РЗЭ, подтверждающая указанную структурную эволюцию.<sup>241</sup>

Однако в условиях эпитаксиального роста оказалось возможным вырастить тонкие пленки манганитов тяжелых РЗЭ со структурой перовскита на подложке с такой же структурой и получить тонкие пленки легких РЗЭ с гексагональной структурой, если в качестве подложки использовать фазу с гексагональной структурой. Иначе говоря, оксидная подложка способна «навязать» растущей пленке манганита РЗЭ эпитаксиальную структуру, не характерную для последнего в условиях равновесного синтеза.<sup>241</sup>

Следует отметить, что гетероэпитаксия пара и жидкой фазы на монокристаллах или биаксиально структурированных подложках эффективна лишь при получении ориентированных пленок толщиной до 1 мкм; с увеличением толщины пленки эпитаксиальные эффекты резко ослабевают. Тонкие эпитаксиальные пленки, как правило, имеют рекордные удельные характеристики (например, максимальные плотности критического тока для сверхпроводящих купратов), однако они не могут быть использованы для достижения высоких абсолютных значений функциональных параметров, которые можно получить на объемной керамике (последняя, к сожалению, обладает неудовлетворительными механическими свойствами, прежде всего, высокой хрупкостью). Выход был найден в использовании гибридного метода, разработанного совместно сотрудниками Центра по исследованию процессов кристаллизации в космическом пространстве (Аахен, ФРГ) и Химического факультета МГУ. Для текстурирования массивных сверхпроводящих пленок толщиной от 50 до 100 мкм авторы работы<sup>242</sup> совместили ориентирующее влияние подложки, формально аналогичное влиянию в случае тонких пленок, и формирование крупных зерен из расплава, обычно используемое в объемных материалах. При этом подложка обладала уже не короткодей-

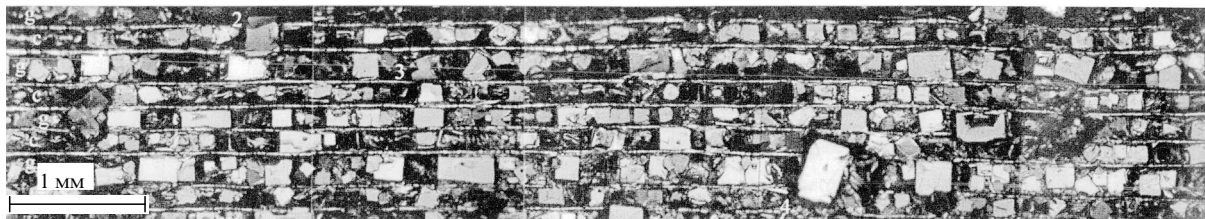


Рис. 27. Биаксиальное текстурирование сверхпроводящей фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  на серебряной подложке с искусственным рельефом.

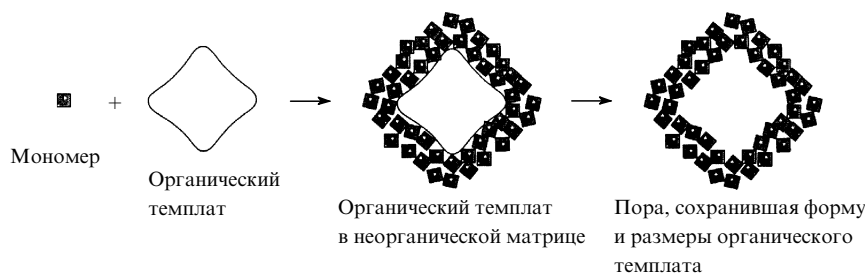


Рис. 28. Схема темплатного синтеза пористых структур.

ствущим ориентирующим молекулярным влиянием (эпитаксия), а искусственным симметричным рельефом, повторяющим симметрию (канавки или квадратная насечка) и типичный размер (0.1–1 мм) кристаллизующейся фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (рис. 27). Создание такого поверхностного рельефа с использованием в качестве подложки лент из достаточно дешевого промышленного поликристаллического нетекстурированного серебра может обеспечить взаимную ориентацию в плоскости  $ab$  до 90% растущих из расплава кристаллитов высокотемпературных сверхпроводников.

В основе метода лежит ряд физико-химических явлений, включая специфические аспекты смачивания, поверхностного натяжения мениска, гетерогенного зародышеобразования, перераспределения компонентов расплава, капиллярные эффекты, эффекты кристаллизационного давления и топографического влияния стенок элементов рельефа.<sup>242, 243</sup> По аналогии с известным для тонких пленок процессом «графоэпитаксии»<sup>243, 244</sup> разработан процесс «графотекстурирования», который удобен при использовании различных материалов и произвольных подложек и может привести к практически полному текстурированию поликристаллического слоя в соответствии с симметрией расположения элементов рельефа. Процесс происходит в виде «самосборки» слоя кристаллитов на мезоуровне. При этом каждый фрагмент ленты ведет себя одинаково, и длина ленты, кристаллизующейся в единицу времени, может быть практически неограниченной, если изделие целиком находится в рабочей камере и подвергается термообработке.

Пористые структуры с диапазоном размеров пор от 10 нм до 10 мкм формируются в результате темплатного синтеза.<sup>245–248</sup> Схема такого синтеза представлена на рис. 28. Вокруг частиц темплатата или шаблона в результате самоорганизации структурных единиц будущей матрицы образуется непрерывный каркас, так что последующее удаление темплатата оставляет полости, в точности копирующие размеры и форму частиц шаблона. В качестве последнего чаще всего используют полистирольные или кремнеземные шарики, которые удаляют после образования каркаса: полистирольные шарики выжигают на воздухе или растворяют в толуоле, а кремнеземные вытравливают плавиковой кислотой. На рис. 29 представлены типичные примеры темплат-

ных пористых структур.<sup>249</sup> Темплатный синтез оказался привлекательным для получения мезопористых, металлических,<sup>250, 251</sup> металлооксидных,<sup>252–254</sup> халькогенидных,<sup>255, 256</sup> полимерных<sup>257</sup> и кремнеземных<sup>253, 258</sup> материалов, но наибольший интерес такой синтез представляет для формирования фотонных кристаллов — пространственно-периодических структур, состоящих из фрагментов с различной диэлектрической проницаемостью. Важнейшей особенностью фотонных кристаллов является наличие фотонной полосы запрещенных энергий, которая исключает прохождение через кристалл фотонов с определенной длиной волны. Фотонные кристаллы являются аналогами полупроводниковых кри-

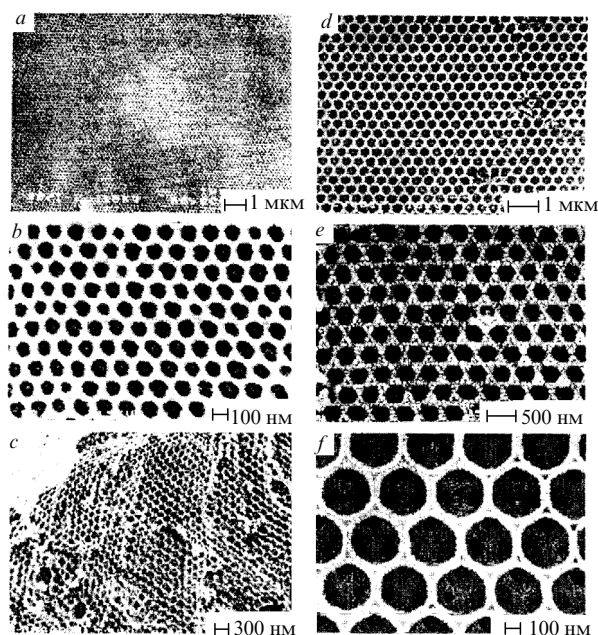


Рис. 29. Типичные примеры темплатных пористых структур в полимерных материалах на основе полиуретана (a–c) и в керамике на основе  $\text{SiO}_2$  (d),  $\text{SnO}_2$  (e) и  $\text{TiO}_2$  (f).

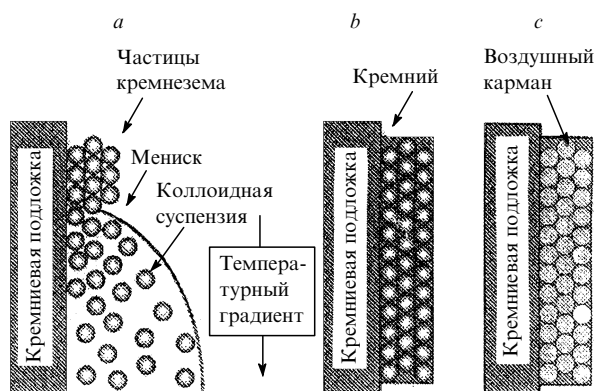


Рис. 30. Схема темплатного синтеза фотонных кристаллов кремния (пояснения см. в тексте).

сталлов с той разницей, что позволяют манипулировать не электронами, а фотонами, открывая тем самым путь к развитию фотоники.

В отличие от полупроводниковых кристаллов, в которых периодическая атомная структура формируется самопроизвольно, фотонные кристаллы получают искусственно, реализуя, как правило, те или иные приемы темплатного синтеза. Постоянная «решетки» фотонного кристалла, соизмеримая с длиной волны света (порядка одного микрометра), на три с лишним порядка превосходит постоянные решеток обычных кристаллов, но и она почти в 100 раз меньше диаметра волоса человека. Метод темплатного синтеза фотонных кристаллов кремния, разработанный Власовым с соавт.,<sup>259</sup> иллюстрирует рис. 30. Метод основан на самоорганизации коллоидных сферических частиц кремнезема, выступающих в качестве упорядоченного шаблона. Процесс начинается с того, что на поверхности вертикально расположенной кремниевой пластинки путем испарения растворителя при наличии температурного градиента осуществляют упорядоченную самоорганизацию частиц кремнезема за счет сил поверхностного натяжения, причем температурный градиент позволяет минимизировать нежелательные процессы седиментации (рис. 30, а). Промежутки между сферическими частицами кремнезема однородно заполняют кремнием, используя процессы химического осаждения из паровой фазы (рис. 30, б). Затем кремнезем вытравливают плавиковой кислотой, остается фотонный кристалл — пространственно-периодическая структура, состоящая из пористого кремниевого каркаса, примыкающего к кремниевому чипу (рис. 30, в). Таким образом, процессы самоорганизации играют ключевую роль в формировании темплатных структур, в том числе фотонных кристаллов.<sup>260</sup> Самостоятельный интерес представляют двумерные фотонные структуры типа алюмооксидных пленок (рис. 31), в которых упорядоченная система пор формируется

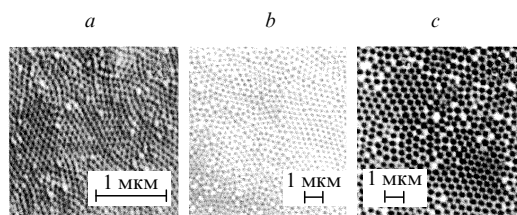


Рис. 31. Микрофотографии пористой алюмооксидной пленки, полученной анодным окислением алюминиевой фольги в различных условиях.

а —  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 40 В; б —  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 140 В; в —  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , 195 В.

в результате самоорганизации последних при окислении алюминия.<sup>261</sup>

Как отмечалось в предыдущем разделе, перспективными материалами, в формировании которых важную роль играют процессы самоорганизации, являются нанокompозиты, т.е. композиты, состоящие из наночастиц, заключенных в химически инертную матрицу. Последняя позволяет избежать бесконтрольной агрегации наночастиц, защитить их от внешних воздействий (например, от окисления кислородом воздуха), что облегчает практическое использование таких материалов. Большое внимание привлекает метод синтеза нанокompозитов,<sup>196, 262–264</sup> основанный на химической модификации слоистых двойных гидроксидов (СДГ), которые представляют собой соединения состава  $[\text{M}_{1-x}^z\text{M}_x^{z+}(\text{OH})_2]^{A+}[(\text{A}^{n-})_{A/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ , где  $A = x$ , если  $z = 2$  и  $A = 2x - 1$ , если  $z = 1$ ,  $\text{M}^{z+}$  — металл в степени окисления +2 или  $\text{Li}^+$ ,  $\text{M}^{3+}$  — металл в степени окисления +3,  $\text{A}^{n-}$  — любой анион, который не образует устойчивых комплексов с этими катионами.<sup>265</sup> Структура СДГ состоит из положительно заряженных гидроксидных слоев  $[\text{M}_{1-x}^z\text{M}_x^{z+}(\text{OH})_2]^{A+}$  и анионов, находящихся в межслоевом пространстве (рис. 32). Помимо анионов в межслоевом пространстве обычно присутствуют лабильные молекулы воды. Такая структура получила название гидроталькита по названию природного минерала состава  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 0.25$ ,  $m \sim 0.5$ ). Метод синтеза нанокompозитов основан на химической модификации анионов, находящихся в межслоевом пространстве СДГ. При этом реакционная зона ограничена гидроксидными слоями, что создает условия для синтеза нанофазы, сходные с условиями синтеза в двумерном нанореакторе.

Другие соединения (такие как глины, некоторые цеолиты, фазы Шверля) также имеют слоистую структуру, однако только СДГ обладают рядом уникальных свойств, важных для направленного синтеза наноматериалов.<sup>266</sup> С одной стороны, слоистая структура СДГ устойчива для очень широкого круга катионов и анионов (в настоящее время охарактеризованы соединения с  $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$ ), а в межслоевом пространстве магний-алюминиевых СДГ были интеркалированы разнообразные анионы с размерами от 3 до 50 Å. С другой стороны, число анионов, присутствующих в межслоевом пространстве СДГ, определяется соотношением  $\text{M}^{2+}$  и  $\text{M}^{3+}$ , которое легко поддается контролю при синтезе. Это позволяет получать СДГ заданного стехиометрического состава и, следовательно, варьировать концентрацию реакционных центров в матрице. Кроме того, в силу высокой скорости диффузии газов в межслоевом пространстве термическое разложение СДГ может протекать с сохранением их слоистой структуры. Это позволяет проводить химические реакции с участием анионов межслоевом пространстве при повышенных температурах (например, восстановление водородом, необходимое для получения магнитных нанокompозитов) практически без разрушения матрицы, ограничивающей реакционную зону.

Описанный метод синтеза был использован для получения различного класса функциональных нанокompозитов на основе СДГ. Например, были синтезированы магнитные Fe- и Ni-содержащие нанокompозиты.<sup>263, 267</sup> Для этого в магний-алюминиевые СДГ различного катионного состава были интеркалированы анионные комплексы этих металлов ( $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ ,  $\text{Ni}(\text{EDTA})^{2-}$ ). Полученные анион-замещенные СДГ восстанавливали в токе водорода при различных температурах (рис. 33). Было показано, что в зависимости от состава СДГ и условий их восстановления в системе формируются одно-, двух- и трехмерные металлические наноструктуры (рис. 34). С увеличением содержания комплекса в СДГ-

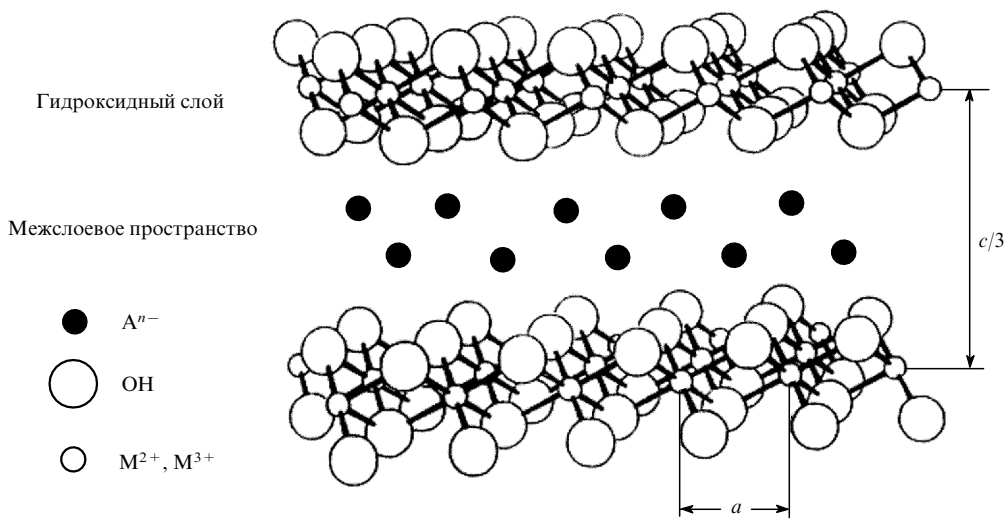


Рис. 32. Структура СДГ.

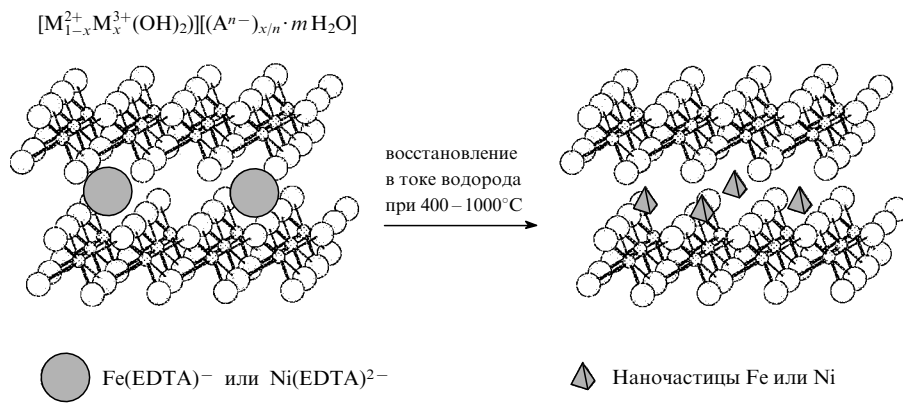
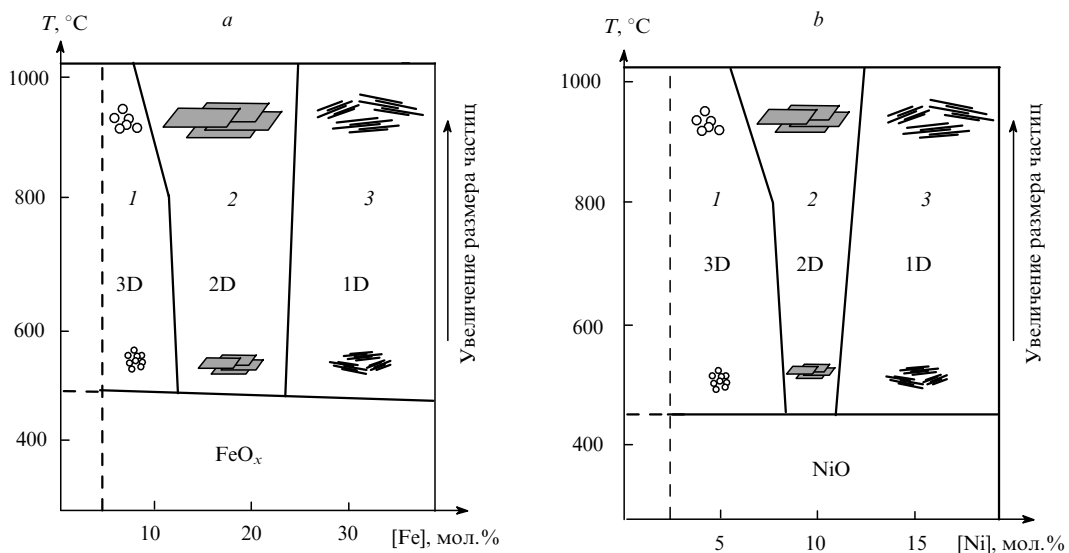


Рис. 33. Схема синтеза нанокompозитов на основе железа или никеля.

Рис. 34. Диаграмма, на которой выделены области образования частиц различной размерности в системе Mg–Al–Fe(EDTA)<sup>-</sup> (a), Mg–Al–Ni(EDTA)<sup>2-</sup> (b).

$a$ : 1 — железные сферы размером 1–10 нм, 2 — железные пластины длиной 10–100 нм и толщиной 1–3 нм, 3 — железные нити длиной 10–100 нм и толщиной 1–5 нм;  $b$ : 1 — никелевые сферы размером 1–10 нм, 2 — никелевые пластины длиной 10–70 нм и толщиной 1–3 нм; 3 — никелевые нити длиной 10–150 нм и толщиной 1–5 нм.



матрице понижается размерность формирующихся наноструктур и увеличивается фактор анизотропии. Необходимо отметить, что температура восстановления практически не влияет на морфологию образующихся наночастиц: при повышении температуры восстановления увеличиваются лишь средние размеры наночастиц, а соотношение линейных размеров друг к другу (анизотропия) изменяется незначительно. Варьируя температуру восстановления, можно в достаточно широких пределах изменять размеры формирующихся наночастиц (от нескольких единиц до десятков нанометров). Как показывают результаты исследований, полученные магнитные наноконпозиты могут оказаться перспективными материалами для устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи.<sup>268</sup>

Большой интерес представляет возможность использования СДГ для получения полупроводниковых наночастиц PbS в оболочке из аморфной серы в матрице СДГ.

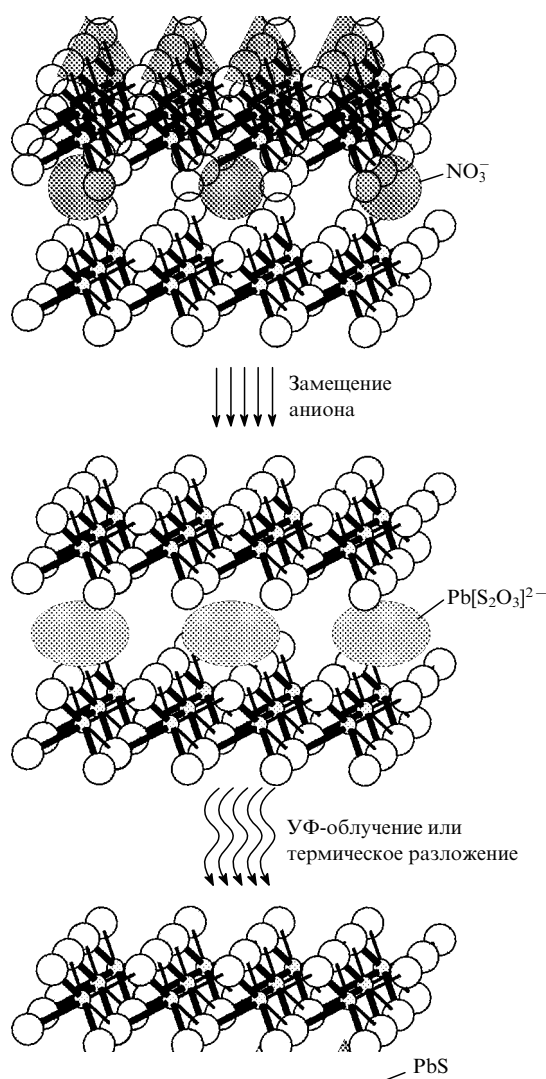


Рис. 35. Схема синтеза наночастиц PbS в матрице СДГ.

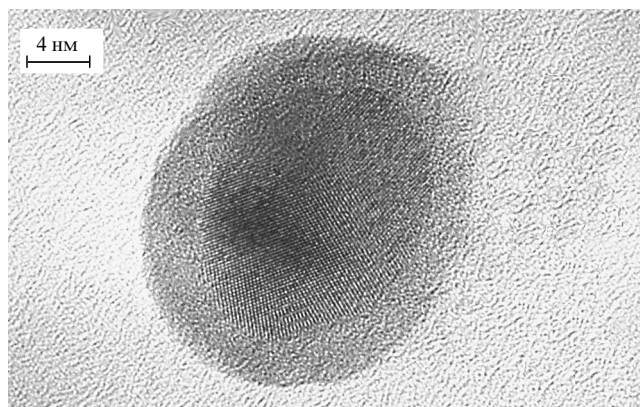


Рис. 36. Электронная микрофотография высокого разрешения наночастицы PbS в оболочке из аморфной серы в матрице СДГ.

увеличить квантовый выход. Обычно создание подобных наноструктур требует многостадийного синтеза. Использование СДГ позволило синтезировать в одну стадию наноструктуры PbS/S в матрице путем фотохимической модификации магний-алюминиевых СДГ с интеркалированными анионами  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$  (рис. 35). Для полученных наноконпозитов характерны необычные оптические свойства (повышенная интенсивность люминесценции и наличие дополнительных экситонных полос в спектрах поглощения), связанные с поверхностной модификацией наночастиц PbS аморфной серой (рис. 36). Использование магний-алюминиевых СДГ в качестве прекурсоров позволяет точно контролировать количество наночастиц в матрице, варьируя соотношение Mg и Al на начальной стадии синтеза СДГ. Такой контроль чрезвычайно важен для создания оптических устройств на основе квантовых точек.

Показана возможность одностадийного синтеза наночастиц платины в СДГ-матрице.<sup>271</sup> При восстановлении СДГ с интеркалированными анионами гексагидроксоплатината(IV) происходит формирование наночастиц платины размером до 10 нм. Удельная каталитическая активность таких наноконпозитов в реакциях окисления CO, углеводов и спиртов в 10–50 раз выше активности массивной металлической платины, что свидетельствует о перспективности использования таких наноконпозитов в качестве катализаторов дожига выхлопных газов. Следует отметить, что синтез на основе СДГ применяют не только для получения указанных наноматериалов. Доступность исходных реагентов, простота и дешевизна синтеза, легкость контроля количественного состава промежуточных реагентов и конечных продуктов, а также возможность введения в структуру СДГ разнообразных катионов и анионов делают данный метод весьма перспективным для получения практически любого класса наноконпозитных материалов.

Другой перспективный метод синтеза наноконпозитов основан на матричной стабилизации наночастиц металлов и их оксидов (размер  $< 50$  нм) в результате реакции полимеризации, протекающей внутри твердой фазы.<sup>272, 273</sup> Другими словами, в этом методе совмещены процессы образования наночастиц и формирования полимерной матрицы для их стабилизации. Процесс реализуется путем сополимеризации мономеров, содержащих атомы металла и образующих полимерную матрицу. Супрамолекулярная организация в наноконпозитах формируется в результате контролируемого термического превращения металлсодержащих мономеров в инертной атмосфере. Основными этапами этого превращения являются дегидратация и термическая сополи-

меризация, включающая самораспространяющуюся фронтальную полимеризацию и контролируемый пиролиз полученного продукта.

Варьируя условия сополимеризации и температуру пиролиза, можно получать как наночастицы необходимого размера, так и требуемое распределение частиц по размерам внутри полимерной матрицы, состав и толщину которой можно контролировать. Синтезированные наночастицы химически связаны с полимерной матрицей, в которой они находятся. В качестве мономеров чаще всего используют метакрилатные, малеинатные и акриламидные комплексы d-металлов (Co, Ni, Fe, Mn, Ti, Zr, Hf и др.).

При получении нанокомпозитов с синергетическими свойствами особое внимание уделяют сополоконденсации одного или более мономерных комплексов металлов, включая непереходные (Ba, Zn, Cd, Pb) и редкоземельные (Eu, La, Nd) элементы. В частности, контролируемый термолиз  $\text{Fe}_2\text{CoAs}_5$  приводит к аморфизации исходных кристаллических фаз, тогда как магнитный продукт ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) формируется лишь в конце процесса. Полученный нанокомпозит обладает необычными свойствами, например у него несимметричная петля гистерезиса и аномальные взаимодействия между антиферромагнитной и ферримагнитной фазами. Каждая магнитная частица нанокомпозита может быть представлена как сферическая частица с ферримагнитным ядром (8–12 нм) и оболочкой из спинового стекла толщиной 8–10 нм; совокупность таких частиц может оказаться эффективным магнитным носителем.

Особую группу составляют гибридные нанокомпозиты, формируемые из органических молекул или макромолекул, выступающих в роли темплата, и неорганических компонентов, содержащих оптически активные молекулы или ионы. Использование методов «мягкой химии» позволяет создать в результате самосборки на наноуровне сложнейшие иерархические структуры, обладающие уникальными оптическими параметрами, включая высокую светоизлучающую способность, фотохромный и электролюминесцентный эффекты.<sup>274</sup>

## Х. Биомимикрия как путь к созданию новых поколений материалов

Одно из наиболее заманчивых направлений создания новых материалов связано с использованием подходов биомимикрии.<sup>275, 276</sup> Любой живой организм представляет собой сложнейшую динамическую систему, жизнь которой поддерживается благодаря постоянному обмену с окружающей средой. Обмен осуществляется за счет процессов дыхания, питания и выделения продуктов жизнедеятельности. Иначе говоря, любому живому организму присуща диссипативная самоорганизация.<sup>277</sup> Однако это не означает отсутствия процессов консервативной самоорганизации в отдельных частях сложной системы. И хотя процессы консервативной и диссипативной самоорганизации в известной мере противоположны друг другу (первая — результат эволюции системы в направлении уменьшения энергии Гиббса, достигаемого при высоких температурах в результате увеличения энтропии, вторая — результат эволюции системы в направлении уменьшения энтропии), эти процессы, по-видимому, сосуществуют и вносят различные вклады в жизнедеятельность сложной системы.<sup>30, 31</sup>

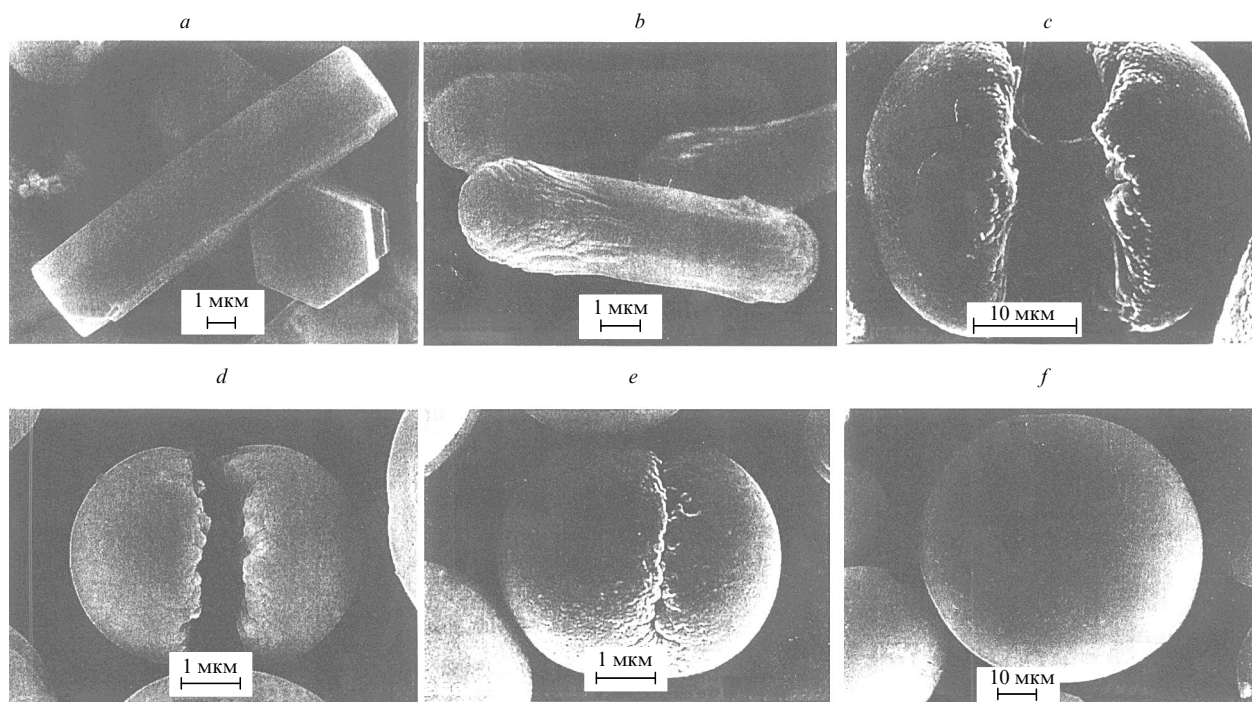
Несомненно, что геологическая и биологическая эволюция вещества подчиняются законам нелинейной динамики, но соотношение между процессами консервативной и диссипативной самоорганизации при переходе от неживого к живому изменяется в пользу последних.<sup>278</sup> Очевидно, что предбиологическая или геологическая эволюция, связанная с переходом от плазменного состояния вещества к молекулярному, конденсированному и далее к формированию про-

стых и сложных минералов, определяется процессами консервативной самоорганизации,<sup>279</sup> а появление феномена жизни неразрывно связано с диссипативной самоорганизацией.<sup>280</sup> Важнейшим фактором эволюции является время.<sup>281</sup> Пытаясь создать более или менее сложные неорганические или органические структуры, исследователи интенсифицируют процессы, изменяя температуру, давление, химические потенциалы реагентов и т.д. Наглядным примером может служить синтез искусственных алмазов, опалов, сложных оксидов со структурой шпинели, перовскита, пироксена и т.д. Впечатляющие успехи достигнуты в области гидротермального синтеза природных минералов,<sup>282</sup> тем самым продемонстрирована высокая эффективность использования геомимикрии.<sup>283</sup> Предпринимаются попытки «подправить» природу, заключающиеся в создании более совершенных биологических систем или их фрагментов, например в результате клонирования. На стадии предбиологической эволюции любая система стремится к состоянию, наиболее устойчивому по отношению к ошибкам или флуктуациям, и вместе с тем повышение уровня ее организации (степени сложности) ускоряет процессы обмена веществом и энергией, т.е. биологическую эволюцию в целом. Данное утверждение находится в известном противоречии с выводами о замедлении метаболических процессов при эволюции живых систем в ходе их естественного отбора. Несмотря на это, подходы, разработанные для создания моделей эволюции, можно использовать при химическом конструировании материалов.<sup>284</sup>

Одно из простейших направлений такого конструирования связано с использованием процессов биоминерализации, в которых организованная поверхность органической матрицы определяет условие зародышеобразования и кристаллического роста неорганических фаз. Процессы биоминерализации позволяют при умеренных пересыщениях и температурах<sup>285, 286</sup> получать различные неорганические материалы с близкими размерами кристаллитов определенного состава и структуры. Классическим примером может служить формирование ориентированных цепочек однодоменных кристаллов магнетита<sup>287</sup> или метастабильного ферромагнетика на основе сульфида железа с участием магнитных бактерий.<sup>288, 289</sup> Это открывает путь к низкотемпературному синтезу новых магнитных материалов. Частицы магнитного материала, как правило, близки по размерам и нередко имеют необычную метастабильную структуру.

Другой особенностью биомимикрии является предпочтительная кристаллографическая ориентация неорганического материала относительно органической матрицы.<sup>290</sup> Последняя нередко организуется на супрамолекулярном уровне и состоит из полипептидных слоев, полисахаридных матриц или протолипидных мембран. Последующее упорядочение таких организованных неорганогенных композитов нередко приводит к формированию иерархических структур.<sup>291, 292</sup> Раковины моллюсков — классический пример таких структур. Например, раковина *Atrina sp.* содержит слой кристаллов кальцита, заключенных в органическую оболочку и упорядоченных с образованием когерентной структуры. Такая структура, типичная для многих видов биокерамики, характеризуется необычными конструктивными свойствами. Так, прочность биокерамики на несколько порядков превышает прочность материала такого же состава, полученного традиционным путем.

Механизм влияния органической матрицы на кристаллизацию неорганических веществ первоначально описывали в рамках чисто эпитаксиальных отношений, основанных на кристаллографическом сходстве.<sup>293</sup> В дальнейшем было показано,<sup>294–296</sup> что механизм влияния упорядоченной органической матрицы на зародышеобразование неорганических веществ носит более сложный характер и является комбина-

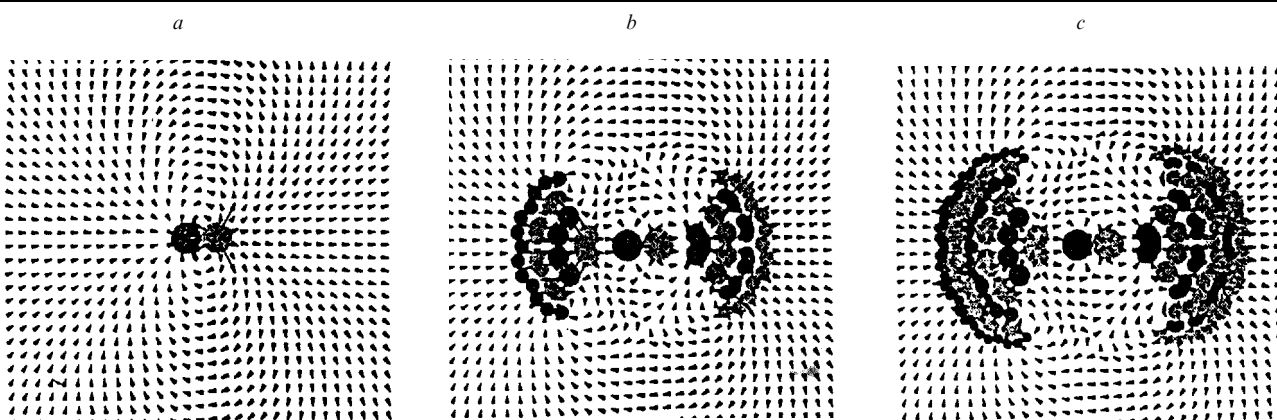


**Рис. 37.** Электронные микрофотографии, полученные на различных стадиях морфогенеза частиц фторапатита. *a* — начальная стадия (удлиненные зародыши в форме гексагональных призм длиной 10 мкм); *b–d* — промежуточные стадии (гантелеобразные формы); *e, f* — конечные стадии (сфероподобные частицы и их совокупность).<sup>301</sup>

цией по меньшей мере трех межфазных процессов, включая адсорбцию и упорядочение заряженных частиц на поверхности органической матрицы, передачу геометрической информации через упорядоченные катионы и возникновение стехиометрической комплементарности между катионами, связанными с головными группами адсорбированного монослоя, и локальным координационным окружением ионов в кристаллической структуре возникающих зародышей. Ориентированное зародышеобразование неорганических веществ контролируется процессом взаимного молекулярного распознавания двумерного органического темплата и зародышей неорганических кристаллов.<sup>297</sup>

Исключительный интерес представляют данные, полученные в работе<sup>298</sup>, о морфологической эволюции фторапа-

тита в денатурированном коллагене (желатине), которая во многих отношениях имитирует процессы образования костной и зубной тканей в живых организмах.<sup>299, 300</sup> Последовательные стадии этой эволюции иллюстрирует рис. 37: на начальной стадии образуются удлиненные зародыши в форме гексагональных призм, затем призмы трансформируются по фрактальному механизму самоподобия в гантелеобразные структуры, которые, в свою очередь, завершают фрактальную эволюцию с образованием сфероподобных частиц размером 150 мкм. Примечательно, что поверхность таких сфероподобных частиц состоит из иглообразных фрагментов. На рис. 38 представлены результаты двумерного моделирования,<sup>301</sup> наглядно иллюстрирующего возможность фрактальной эволюции системы от зародыша к



**Рис. 38.** Двумерные модели эволюции внутреннего электрического поля вокруг растущего сфероагрегата фторапатита. Каждый постоянный диполь изображен комбинацией двух кружков — черного (положительный заряд) и серого (отрицательный заряд); *a* — начальные зародыши, *b* и *c* — растущий сфероагрегат после двух- и трехстадийного фрактального «ветвления» соответственно. Стрелки указывают направление силовых линий электромагнитного поля.<sup>301</sup>

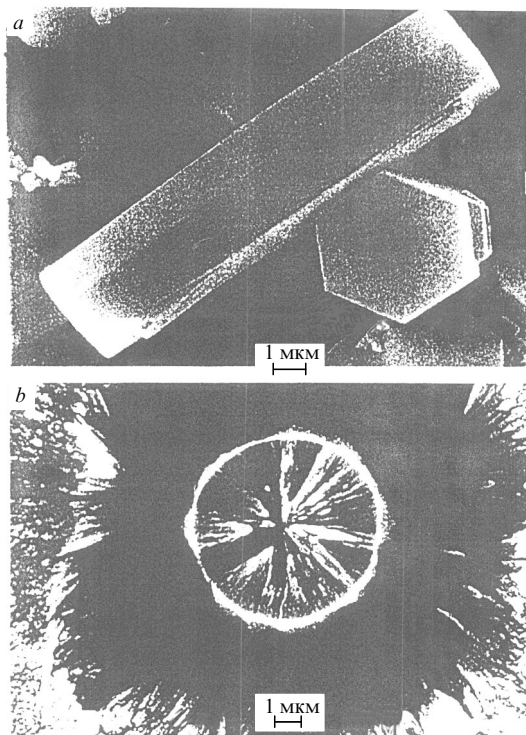


Рис. 39. Электронная микрофотография гексагонального призматического зародыша фторапатита (а) и его радиального излома (b).<sup>298</sup>

замкнутому сфероагрегату фторапатита. Причина фрактального механизма эволюции морфологических частиц фторапатита связана автором с гипотезой существования внутренних электрических полей, которые контролируют рост агрегатов. Это означает, что кристаллические зародыши, равно как и продукты их последующей эволюции, представляют собой постоянные диполи. Полярность коллагена и структурные особенности семейства апатитов  $\text{Ca}_5\text{X}[\text{PO}_4]_3$  ( $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-$ ),<sup>302</sup> способных варьировать распределение анионов X от centrosymmetrichного к ацентрическому, подтверждают эту модель. Необходимо учитывать, что чрезвычайно мягкие биомиметические условия роста, которые должны способствовать высокой степени атомного порядка, вызывают асимметрическое смещение анионов X из нормальных позиций зеркальной плоскости<sup>303</sup> с возможным уменьшением симметрии от centrosymmetrichной точечной группы  $b/m$  к пирозлектрической точечной группе 6. Наконец, полярный органический компонент и неорганические кристаллы могут проявлять синергизм, образуя упорядоченную композитную структуру, в которой ось с кристаллов апатита ориентирована параллельно длинной оси волокон коллагена.<sup>275</sup>

Возвращаясь к процессу морфогенеза фторапатита, следует отметить, что после завершения фрактальной эволюции с образованием сфероподобных частиц происходит образование concentric shells, состоящих из удлиненных призматических фрагментов фторапатита с почти параллельной их ориентацией (максимальный диаметр ансамбля ядро + оболочка составляет 1 нм), а структура ансамбля очень похожа на структуру зубной эмали. Зародыши фрактальных агрегатов, имеющие форму совершенной гексагональной призмы (рис. 39) не являются монокристаллами (это наглядно иллюстрирует фотография излома, перпендикулярного оси зародыша). Радиальная структура показывает, что образование самой гексагональной призмы начинается с

центрального зародыша, который может быть сформирован благодаря перегруппировкам молекул желатина, способных служить активными центрами зародышеобразования апатита. Действительный размер кристаллитов апатита пока не установлен и может находиться в пределах от нано- до мезоуровня. Таким образом, макроскопический зародыш в форме гексагональной призмы является не монокристаллом, а иерархической упорядоченной сверхструктурой неорганического композита.

## XI. Заключение

Революционные изменения, происходящие в настоящее время в химии и технологии материалов, тесно связаны с изменением фундаментальных представлений о пространственно-временной эволюции последних.<sup>304</sup>

При создании новых поколений материалов важную роль играют процессы самоорганизации в физико-химических системах, используемых в качестве прекурсоров и, как правило, эволюционирующих в сильно неравновесных условиях. Консервативная и диссипативная самоорганизации, идеально реализующиеся в замкнутых и открытых системах соответственно, могут сопутствовать друг другу, что значительно затрудняет описание процессов эволюции соответствующих физико-химических систем. Нелинейный характер эволюции на пути от прекурсора к целевому твердофазному продукту осложняет оптимальную организацию реакционной зоны. Сам прекурсор или последний твердофазный интермедиат, из которого непосредственно формируется твердофазный продукт, в идеальном случае должен представлять собой композит, состоящий из высокоомогенной аморфной матрицы и нанотемплата, обеспечивающего необходимое направление массовой кристаллизации.

Модели диссипативного хаоса, примененные к физико-химическим системам с низкой воспроизводимостью, позволяют получить ценную информацию об их динамике. Исключительно важное значение имеют процессы самоорганизации с образованием супрамолекулярных соединений и супрамолекулярных материалов с межмолекулярной нековалентной связью.<sup>305</sup>

Исследование явлений самоорганизации в наносистемах<sup>147</sup> позволяет понять условия формирования разнообразных структур, начиная от нанокристаллов и заканчивая нанокompозитами. При этом особое внимание следует уделить образованию фрактальных, эпитаксиальных, темплатных структур и нанокompозитов, которые применяют при создании функциональных материалов.

Использование моделей биоэволюции, биомимикрии и биоминерализации открывает заманчивые перспективы создания интеллигентных (или умных) материалов (smart materials), не уступающих природным материалам, а в ряде случаев и превосходящих последние.<sup>306–308</sup>

Автор будет считать достигнутой целью, поставленную при написании настоящего обзора, если ему удалось показать, что самые перспективные и модные направления деятельности материаловедов, связанные с созданием, казалось бы, совершенно разных материалов, в действительности имеют много общего и, прежде всего, единый алгоритм описания сложных физико-химических систем, открытых для обмена энергией и веществом с окружающей средой, но позволяющих контролировать происходящие в них процессы эволюции на пути от прекурсоров к целевым твердофазным продуктам.

Автор выражает глубокую благодарность члену-корреспонденту РАН И.В.Мелихову, докторам химических наук Е.А.Гудилину, И.П.Суздальеву, Б.Р.Чурагулову и кандидату химических наук Ю.Г.Метлину за полезные замечания и помощь при написании настоящего обзора.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-33263).

## Литература

1. Дж.Пиментал, Дж.Кунрод. *Возможности химии сегодня и завтра*. Мир, Москва, 1992
2. Ю.Д.Третьяков. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **21**, 693 (1985)
3. Ю.Д.Третьяков, Ю.Д.Метлин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **36**, 265 (1991)
4. J.J.Hanak, J.I.Littman. *Physica*, **55**, 555 (1971)
5. X.D.Xiang, X.Sun, G.Briceno, Y.Lou, K.Wang, H.Chang, W.J.Wallace-Fredman, S.W.Chen, P.G.Schultz. *Science*, **268**, 1738 (1995)
6. H.Koinuma, H.N.Aiger, Y.Matsumoto. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **1**, 1 (2000)
7. Yu.D.Tretyakov, E.A.Goodilin. *J. Inorg. Chem.*, **46** (Suppl. 3), 203 (2001)
8. Е.А.Гудилин. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 2003
9. Г.Хаген. *Синергетика*. Мир, Москва, 1985
10. Г.Николис, И.Пригожин. *Познание сложного*. Мир, Москва, 1990
11. С.П.Капица, С.П.Курдюмов, Г.Г.Малинецкий. *Синергетика и прогнозы будущего*. Наука, Москва, 1997
12. *Синергетика и методы науки*. (Под ред. М.А.Басина). Наука, Санкт-Петербург, 1998
13. Ю.Д.Третьяков. *Твердофазные реакции*. Химия, Москва, 1978
14. Ю.Д.Третьяков. *Химия нестехиометрических окислов*. Изд-во МГУ, Москва, 1974
15. Е.А.Antipov, A.M.Abakumov, S.N.Putilin. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 31 (2002)
16. В.Я.Аносов, М.И.Озерова, Ю.Я.Филков. *Основы физико-химического анализа*. Наука, Москва, 1976
17. Ю.Д.Третьяков. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1965
18. Л.Н.Демьянец. *Успехи физ. наук*, **161**, 1 (1991)
19. H.O.Pierson. *Handbook of Chemical Vapour Deposition. Principles, Technology and Application*. Nones Publication, Park Ride, 1992
20. Ю.Д.Третьяков, Х.Лепис. *Химия и технология твердофазных материалов*. Изд-во МГУ, Москва, 1985
21. P.Diatman. *Mater. Chem.*, **6**, 1605 (1996)
22. F.A.Kröger. *The Chemistry of Imperfect Crystals. Vol. 2. Imperfection Chemistry of Crystalline Solids*. North-Holland, Amsterdam, 1974
23. А.Вест. *Химия твердого тела. Ч. 1, 2*. (Под ред. Ю.Д.Третьякова). Мир, Москва, 1988
24. Yu.D.Tretyakov, A.F.Maiorova, Yu.M.Berezovskaya. In *Electrical Properties of Oxide Materials* (Eds J.Nowothy, C.C.Sorroll). Trans. Tech. Publ., Zürich, 1997. P. 283
25. А.К.Иванов-Шиц, И.В.Мушин. *Ионика твердого тела*. Изд-во СПбУ, Санкт-Петербург, 2000
26. V.V.Petrykin, E.A.Goodilin, J.Hester, E.A.Trofimenko, N.N.Oleynikov, M.Kakihana, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **340**, 16 (2000)
27. V.V.Petrykin, E.A.Goodilin, J.Hester, E.A.Trofimenko, N.N.Oleynikov, M.Kakihana, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **357**, 388 (2001)
28. A.Müller, H.Reuter, S.Dillinger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2328 (1995)
29. D.Phip, J.F.Stoddart. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1154 (1996)
30. G.M.Whitesides, B.Grzybowski. *Science*, **295**, 2418 (2002)
31. J.-M.Lehn. *Science*, **295**, 2400 (2002)
32. W.M.Tolles. *MRS Bull.*, **10**, 36 (2000)
33. G.R.Desiraju. *Crystal Engineering: the Design of Organic Solids*. Elsevier, New York, 1989
34. L.Isaacs, D.N.Chin, N.Bowden, Y.Xia, G.M.Whitesides. In *Supramolecular Technology*. (Ed. D.N.Reinholdt). Wiley, New York, 1999
35. C.De Rosa, C.Park, E.L.Thomas, B.Lotz. *Nature (London)*, **405**, 433 (2000)
36. A.W.Bosman, H.M.Janssen, E.W.Meijer. *Chem. Rev.*, **99**, 1665 (1999)
37. M.N.Jones, D.Chapman. *Micelles, Monolayers and Biomembranes*. Wiley-Liss, New York, 1995
38. J.-C.Loudet, P.Barois, P.Poulin. *Nature (London)*, **407**, 611 (2000)
39. A.W.Simpson, P.H.Hodkinson. *Nature (London)*, **237**, 320 (1972)
40. N.Ban, P.Nissen, J.Hansen, P.B.Moore, T.A.Steitz. *Science*, **289**, 905 (2000)
41. J.D.Hartgerink, E.Beniash, S.Stupp. *Science*, **294**, 1684 (2001)
42. D.H.Gracias, V.Kavthekar, J.C.Love, K.E.Paul, G.M.Whitesides. *Adv. Mater.*, **14**, 235 (2002)
43. Г.Николис, И.Пригожин. *Самоорганизация в неравновесных системах*. Мир, Москва, 1979
44. Я.Шаргут, Р.Петела. *Эксергия*. Энергия, Москва, 1968
45. И.Пригожин, Д.Кондепуди. *Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур*. Мир, Москва, 2002
46. Ю.Д.Третьяков, Н.Н.Олейников, Е.А.Гудилин, А.А.Вертегел, А.Н.Баранов. *Неорг. материалы*, **30**, 291 (1994)
47. *Концепция самоорганизации в исторической ретроспективе*. (Под ред. А.А.Печенкина). Наука, Москва, 1994
48. Е.А.Князева, С.П.Курдюмов. *Законы эволюции и самоорганизации сложных систем*. Наука, Москва, 1994
49. *Новое в синергетике. Загадки мира неравновесных структур*. Наука, Москва, 1996
50. R.S.Lillie. *J. Gen. Physiol.*, **3**, 107 (1920)
51. Б.Б.Белоусов. В кн. *Рефераты по радиационной медицине за 1945 г.* Медгиз, Москва, 1945. С. 145
52. А.М.Жаботинский. *Концентрационные автоколебания*. Наука, Москва, 1974
53. W.Ostwald. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie. Bd. 2*. Leipzig, 1896–1902
54. В.Оствальд. *История электрохимии*. Санкт-Петербург, 1911
55. W.Ostwald. *Z. Phys. Chem.*, **23**, 365 (1897)
56. *Колебания и бегущие волны в химических системах*. (Под ред. Р.Филда, М.Бургера). Мир, Москва, 1988
57. S.K.Scott. *Oscillations, Waves and Chaos in Chemical Kinetics*. Oxford University Press, Oxford, 1994
58. P.Gray, S.K.Scott. *Chemical Oscillations and Instabilities-Non-Linear Chemical Kinetics*. Oxford University Press, Oxford, 1994
59. *Структурные уровни пластической деформации и разрушения*. (Под ред. В.Е.Панина). Наука, Новосибирск, 1990
60. Ю.В.Гриняев, В.Е.Панин. *Экспериментальные исследования и теоретическое описание дисклинации*. Физ.-техн. ин-т, Ленинград, 1984
61. S.Motojima, H.Iwanaga. *J. CVD*, **1**, 87 (1992)
62. Г.И.Саввакин. *Докл. АН СССР*, **293**, 91 (1987)
63. Г.И.Саввакин, Г.С.Олейник, Н.Ф.Островская. *Порошковая металлургия*, **4**, 78 (1985)
64. Е.А.Жураковский, Я.В.Заулинный, Г.И.Саввакин. *Влияние условий нагружения на некоторые параметры электронной структуры модификаций нитрида бора*. Препринт. ИПМ АН УССР. Киев, 1983
65. А.Н.Дремин. В кн. *Взрывная кристаллизация метастабильных фаз. Горение и взрыв*. (Материалы IV Всесоюз. симп.). Наука, Москва, 1977. С. 88
66. В.И.Трефилов, Г.И.Саввакин, В.В.Скорород. *Докл. АН СССР*, **239**, 838 (1978)
67. Т.Е.Оськина, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **330**, 576 (1993)
68. Yu.D.Tretyakov. *Z. Phys. Chem.*, **207**, 93 (1998)
69. Ю.Д.Третьяков. *Материаловедение*, **1** (4), 2 (1997)
70. Н.Н.Олейников, Е.А.Гудилин, Ю.Д.Третьяков. В кн. *Российская наука. Выстоять и возродиться*. Наука, Москва, 1997. С. 167
71. О.Ю.Горбенко, В.Н.Фуфлыгин, А.Р.Кауль. *Сверхпроводимость. Исследования и разработки*, **5/6**, 38 (1995)
72. S.R.Shin, D.H.Chen, C.T.Chang, Y.Huang, M.K.Wu. *Physica C*, **235**, 437 (1994)
73. Б.Е.Левин, Ю.Д.Третьяков, Л.М.Летюк. *Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов*. Металлургия, Москва, 1997

74. Yu.D.Tretyakov, N.N.Oleynikov, O.A.Shlyakhtin. *Cryochemical Technology of Advanced Materials*. Chapman and Hall, London, 1997
75. Д.И.Григорашев. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1998
76. Е.Г.Аввакумов. *Механические методы активации химических процессов*. Наука, Новосибирск, 1979
77. K.S.Suslick. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **29**, 295 (1999)
78. В.М.Кузнецов. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ РАН, Москва, 1999
79. S.Komerneni, Q.Li, K.Stefansson, R.Roy. *J. Mater. Res.*, **8**, 3176 (1993)
80. J.H.Booske, R.F.Cooper, S.A.Freeman. *Mater. Res. Innov.*, **1**, 77 (1997)
81. I.-N.Lin, W.-C.Lee, K.-S.Liu, H.-F.Cheng, M.-W.Wu. *J. Eur. Ceram.*, **21**, 2085 (2001)
82. J.Quellette. *Ind. Physicist*, **4**, 24 (1998)
83. L.G.Jao, Z.J.Shen, M.Miyamoto, M.Nygren. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1061 (1999)
84. P.Majewski. *Adv. Mater.*, **6**, 460 (1994)
85. Т.Е.Оскина, Ю.Д.Третьяков, Ya.G.Ponomarev, H.Piel. *J. Mater. Chem.*, **5**, 611 (1995)
86. A.Imhof, D.J.Pine. *Adv. Mater.*, **10**, 697 (1998)
87. Е.А.Гудилин, Н.Н.Олейников, Г.Ю.Попов, Д.Ю.Третьяков. *Неорг. материалы*, **31**, 1381 (1995)
88. Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **38**, 1 (2003)
89. Z.Qu, G.Hu, В.Ма. *Phys. Lett. A*, **178**, 265 (1993)
90. J.K.McCoy, P.Parmananda, R.W.Rollons, A.J.Markworth. *J. Mater. Res.*, **8**, 1858 (1993)
91. A.J.Markworth, J.Stringer, R.W.Rollins. *MRS Bull*, **7**, 20 (1995)
92. Н.Н.Олейников. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **36**, 676 (1991)
93. Е.А.Продан. *Неорганическая топохимия*. Наука и техника, Минск, 1986
94. А.А.Вертегел, К.В.Томашевич, Ю.Д.Третьяков, А.Д.Маркворт. *Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. Сер. материаловедение*, **1(5)**, 25 (1999)
95. J.M.T.Thompson, H.B.Stewart. *Nonlinear Dynamics and Chaos-Geometrical Methods for Engineers and Scientists*. Wiley, Chichester, 1986
96. Э.М.Кольцова, Ю.Д.Третьяков, Л.С.Гордеев, А.А.Вертегел. *Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии*. Химия, Москва, 2001
97. Ю.Л.Климонтович. *Статистическая теория открытых систем*. Янус, Москва, 1995
98. E.Ott, C.Grebogi, J.A.Yorke. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1196 (1990)
99. R.W.Rollins, P.Parmananda, P.Sherard. *Phys. Rev. E*, **47**, 3003 (1993)
100. П.П.Коноров, А.М.Яфасов, В.Б.Божевольков. В кн. *Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении. (Тез. докл. II Всерос. семинара)*. Воронеж, 1999. С. 14
101. С.А.Кукушкин, А.В.Осипов. *Успехи физ. наук*, **168**, 1083 (1998)
102. S.A.Kukushkin, A.V.Osipov. *J. Chem. Phys.*, **107**, 3247 (1997)
103. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998
104. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. (Eds J.L.Alwood, J.E.D.Davies, D.D.MacNicol, F.Vögtle, J.-M.Lehn). Pergamon, Oxford, 1996
105. *Supramolecular Chemistry of Anions*. (Eds A.Bianchi, K.Bawman-James, E.Garcia-Espana). Wiley-VCH, New York, 1997
106. J.-M.Lehn. In *Supramolecular Science: Where It Is and Where It Is Going*. (Eds R.Ungaro, E.Delcanale). Kluwer, Dordrecht, 1999. P. 287
107. С.Мао, V.R.Thalladi, D.B.Wolfe, S.Whitesides, J.M.Whitesides. *JACS Commun.*, **124**, 14508 (2002)
108. P.Ball. *Nanotechnology*, **13**, R15 (2002)
109. L.J.Prins, D.N.Reinholdt, P.Timmerman. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2382 (2001)
110. D.P.Funeri, J.-M.Lehn, K.M.Fromm, D.Fenske. *Chem. Eur. J.*, **6**, 2103 (2000)
111. Е.В.Болдырева. В кн. *Горячие точки супрамолекулярной химии*. Изд-во НГУ, Новосибирск, 2002. С. 11
112. J.Aizenberg, A.J.Black, G.M.Whitesides. *Nature (London)*, **398**, 495 (1999)
113. O.Ikkala, J.Brinke. *Science*, **295**, 2407 (2002)
114. J.Ruokolainen, R.Makinen, M.Torkkeli, T.Makela, R.Serimaa, G.ten Brinke, O.Ikkala. *Science*, **280**, 557 (1998)
115. M.Antonietti, J.Conrad, A.Thünemann. *Macromolecules*, **27**, 6007 (1994)
116. R.Mäkinen, R.Mäkinen, J.Ruokolainen, O.Ikkala, K.de Moel, G.ten Brinke, W.de Odorico, M.Stamm. *Macromolecules*, **33**, 3441 (2000)
117. M.Antonietti, S.Henke, A.Thünemann. *Adv. Mater.*, **8**, 41 (1996)
118. C.R.Safinya. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **11**, 440 (2001)
119. L.Wang, J.Yoshida, N.Ogata, S.Sasaki, T.Kajiyama. *Chem. Mater.*, **13**, 1273 (2001)
120. W.Y.Zheng, R.H.Wang, K.Levon, Z.Y.Rong, T.Taka, W.Pan. *Makromol. Chem. Phys.*, **196**, 2443 (1995)
121. H.Kosonen, J.Ruokolainen, M.Knaapila, M.Torkkeli, K.Jokela, R.Serimaa, G.ten Brinke, W.Bras, A.P.Monkman, O.Ikkala. *Macromolecules*, **33**, 8671 (2000)
122. M.Knaapila, O.Ikkala, M.Torkkeli, K.Jokela, R.Serimaa, I.P.Dolbnya, W.Bras, G.ten Brinke, L.E.Horsburgh, L.O.Palsson, A.P.Monkman. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1489 (2002)
123. J.Ruokolainen, G.ten Brinke, O.T.Ikkala. *Adv. Mater.*, **11**, 777 (1999)
124. R.Mäki-Ontto, K.de Moel, E.Polushkin, G.A.van Ekenstein, G.ten Brinke, O.Ikkala. *Adv. Mater.*, **14**, 357 (2002)
125. R.Mäki-Ontto, K.de Moel, W.de Odorico, J.Ruokolainen, M.Stamm, G.ten Brinke, O.Ikkala. *Adv. Mater.*, **13**, 117 (2001)
126. R.Saito. *Macromolecules*, **34**, 4299 (2001)
127. K.de Moel, G.O.R.Alberda van Ekenstein, H.Nijland, E.Polushkin, G.ten Brinke, R.Mäki-Ontto, O.Ikkala. *Chem. Mater.*, **13**, 4580 (2001)
128. H.A.Wösten. *Annu. Rev. Microbiol.*, **55**, 625 (2001)
129. C.P.Collier, E.W.Wong, M.Belohradsky, F.M.Raymo, J.F.Staddart, P.J.Kuekes, R.W.Williams, J.R.Heath. *Science*, **225**, 391 (1999)
130. K.E.Drexler. *Nanosystems, Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*. Wiley, New York, 1992
131. Р.А.Андривеский, А.М.Глезер. *Физика металлов и материаловедение*, **89(1)**, 91 (2000)
132. C.Suryanarayana. *Bull. Mater. Sci.*, **17**, 307 (1994)
133. Y.Kawazoe. *Clusters and Nanomaterials, Theory and Experiment*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2001
134. P.Moriarty. *Rep. Prog. Phys.*, **64**, 297 (2001)
135. *Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*. (Eds A.S.Edelstein, R.S.Cammarata). Institute of Physics, Bristol, 1998
136. И.П.Суздаев, П.И.Суздаев. *Успехи химии*, **70**, 203 (2001)
137. R.W.Siegel. *Nanophase Materials, Synthesis, Structure and Properties*. (Ed. F.E.Fujita). Springer-Verlag, Heidelberg, 1994
138. *Metal Clusters in Chemistry*. (Eds P.Branstein, L.A.Oro, L.A.Raithly). VCH, New York, 1999
139. J.D.Aiken, R.G.Finke. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **145**, 1 (1999)
140. G.Schmid, M.Baumle, M.Geerkens, I.Helm, C.Osemann, T.Sawitowski. *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 179 (1999)
141. Y.Volokitin, J.Sinzig, L.J.Dejongh, G.Schmid, M.N.Vargaftik, I.I.Moiseev. *Nature (London)*, **384**, 621 (1996)
142. C.Suryanarayana. *Int. Mater. Rev.*, **40**, 41 (1995)
143. Р.А.Андривеский, А.М.Глезер. *Физика металлов и материаловедение*, **88**, 50 (1999)
144. P.Marin, A.Hernando. *Magn. Magn. Mater.*, **215**, 729 (2000)
145. M.Nogami. In *Sol-Gel Optics, Processing and Applications*. (Ed. L.C.Klein). Kluwer Academic, Dordrecht, 1994. P. 329
146. И.В.Мелихов. *Вестн. РАН*, **72**, 900 (2002)
147. A.L.Rogach, D.V.Talapin, E.V.Shevchenko, A.Kornovsky, M.Naase, H.Weller. *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 653 (2002)
148. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований*. (Под ред. М.К.Роко, Р.С.Уильямса, П.Аливасатоса). Мир, Москва, 2002
149. W.Stöber, A.Fink, E.Bohn. *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968)

150. E.Matijevic. In *Controlled Particle, Droplet and Bubble Formation*. (Ed. D.J.Wedlock). Butterworth-Heinemann, London, 1994. P. 39
151. E.Matijevic. *Langmuir*, **10**, 8 (1994)
152. E.Matijevic. In *The Art of Ceramics. The Bland of Art and Science in Technology*. (Ed. N.Claussen). Techna, Faenza, 2002. P. 197
153. D.V.Goia, E.Matijevic. *Colloids Surf.*, **146**, 139 (1999)
154. V.Privman, D.V.Goia, J.Park, E.Matijevic. *J. Colloid Interface Sci.*, **213**, 36 (1999)
155. R.J.P.Corriu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1376 (2000)
156. S.H.Yu. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, S65 (2001)
157. Yu.D.Tretyakov, O.A.Shlakhtin. *J. Mater. Chem.*, **9**, 19 (1999)
158. W.Meier. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**, 6 (1999)
159. J.S.Lu, H.B.Yang, S.Yu, G.T.Zou. *Mater. Chem. Phys.*, **45**, 197 (1996)
160. P.V.Ananthapadmanabham, P.R.Taylor, W.X.Zhu. *J. Alloys Compd.*, **287**, 126 (1999)
161. H.K.Kammler, L.Madler, S.E.Pratsinis. *Chem. Eng. Technol.*, **24**, 583 (2001)
162. S.R.Shinde, A.G.Banpurkar, K.P.Adhi, A.V.Limaye, S.B.Ogal, S.K.Date, G.Marest. *Mod. Phys. Lett. B*, **10**, 1517 (1996)
163. J.H.Fendler. *Chem. Mater.*, **8**, 1616 (1996)
164. J.H.Fendler, F.C.Meldrum. *Adv. Mater.*, **7**, 607 (1995)
165. F.C.Meldrum, N.A.Kotov, J.H.Fendler. *Mater. Sci. Eng. C*, **3**, 149 (1995)
166. Б.Д.Сумм, Н.И.Иванова. *Успехи химии*, **69**, 995 (2000)
167. S.Joly, R.Kane, L.Radzilowski, T.Wang, A.Wu, R.E.Cohen, E.L.Thomas, M.F.Rubner. *Langmuir*, **16**, 1354 (2000)
168. C.B.Murray, C.R.Kagan, M.G.Bawendi. *Annu. Rev. Sci.*, **30**, 545 (2000)
169. A.P.Alivisatos, K.P.Johnsson, X.G.Peng, T.E.Wilson, C.J.Loweth, M.P.Bruchez, P.G.Schultz. *Nature (London)*, **382**, 609 (1996)
170. R.S.Kane, R.E.Cohen, R.Silbey. *Chem. Mater.*, **11**, 90 (1999)
171. A.P.Alivisatos. *Science*, **289**, 736 (2000)
172. F.Caruso. *Adv. Mater.*, **13**, 11 (2001)
173. X.G.Peng, L.Manna, W.D.Yang, J.Wickham, E.Scher, A.Kadavanich, A.P.Alivisatos. *Nature (London)*, **404**, 59 (2000)
174. J.H.Fendler. *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 1 (2001)
175. X.H.Jin, L.Gao. *J. Inorg. Mater.*, **16**, 200 (2001)
176. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
177. D.Donescu. *Mater. Plast.*, **38**(1), 3 (2001)
178. W.Caseri. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 705 (2000)
179. P.Gomez-Romero. *Adv. Mater.*, **13**, 163 (2001)
180. A.Huczko. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **70**, 365 (2000)
181. L.Bronstein, E.Kramer, C.Burger, S.Forster, M.Antonietti. *Chem. Mater.*, **11**, 1402 (1999)
182. A.A.Eliseev, A.V.Lukashin, A.A.Vertegel, L.I.Heifets, A.I.Zhirova, Yu.D.Tretyakov. *Mater. Res. Innov.*, **3**, 308 (2000)
183. P.L.J.Gunter, J.W.Niemantsverdriet, F.H.Ribeiro, G.A.Somorjai. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **39**, 77 (1997)
184. G.Ihle, B.Junges, U.Junges, F.Laeri, F.Schuth, U.Vietze. *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 305 (1998)
185. А.С.Коваленко, В.Г.Ильин, О.П.Филиппов. *Теорет. и эксперим. химия*, **33**, 322 (1997)
186. T.J.Pinnavaia. *Adv. Chem., Ser. Mater. Chem.*, **245**, 283 (1995)
187. D.Horvath, M.Polisset-Thfoin, J.Fraissard, L.Guczi. *Solid State Ionics*, **141**, 153 (2001)
188. A.Fukuoka, N.Higashimoto, Y.Sakamoto, M.Sasaki, N.Sugimoto, S.Inagaki, Y.Fukushima, M.Ichikawa. *Catal. Today*, **66**, 23 (2001)
189. G.Dantsin, K.S.Suslick. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5214 (2000)
190. K.W.Gallis, C.C.Landry. *Adv. Mater.*, **13**, 23 (2001)
191. D.W.Kim, A.Blumstein, M.Downey, J.Kumar, S.K.Tripathy. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **220**, 84 (2000)
192. N.Herron. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **21**, 283 (1995)
193. R.Szostak, C.Ingram. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 13 (1995)
194. R.Schollhorn. *Chem. Mater.*, **8**, 1747 (1996)
195. S.Carlino. *Chem. Br.*, **33**, 59 (1997)
196. T.Sato, Y.Fukugami, Y.Shu. *Scr. Mater.*, **44**, 1905 (2001)
197. A.S.Zerda, A.J.Lesser. *J. Polym. Sci., Part B*, **39**, 1137 (2001)
198. D.W.Kim, A.Blumstein, J.Kumar, S.K.Tripathy. *Chem. Mater.*, **13**, 243 (2001)
199. A.Szucs, F.Berger, I.Dekany. *Colloids Surf., A*, **174**, 387 (2000)
200. F.Trifiro, A.Vaccari. In *Compounds with Layered Structure. Vol. 7*. (Eds J.L.Atwood, J.E.D.Davies, D.D.MacNicol, F.Vogtle, J.M.Lehn, G.Alberti, T.Beins). Pergamon Press, Oxford, 1996
201. E.P.Giannelis. *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 675 (1998)
202. Y.Ma, W.Tong, H.Zhou, S.L.Suib. *Microporous Mesoporous Mater.*, **37**, 243 (2000)
203. S.H.Lee, Y.-S.Her, E.Matijevic. *J. Colloid Interface Sci.*, **186**, 193 (1997)
204. И.П.Суздаев. *Журн. общ. химии*, **72**, 591 (2002)
205. J.-B.Maillat, A.Boutin, S.Battefey, F.Calvo, A.H.Fuchs. *J. Chem. Phys.*, **109**, 329 (1998)
206. И.В.Александров, Р.З.Валиев. *Физика металлов и металловедение*, **77**, 77 (1994)
207. G.W.Neiman, J.R.Weertman, R.W.Siegel. *J. Mater. Res.*, **6**, 1012 (1991)
208. J.A.Eastmen, M.Fitzsimmons, L.J.Thompson. *Philos. Mag. B*, **66**, 667 (1992)
209. J.V.Alexandrov, R.Z.Valiev. *Philos. Mag. B*, **73**, 861 (1996)
210. N.J.Petch. *Iron Steel Int.*, **174**, 25 (1953)
211. R.W.Siegel, G.E.Fougere. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 205 (1995)
212. R.Z.Valiev, A.V.Korznikov, R.R.Mulyukov. *Mater. Sci. Eng. A*, **168**, 141 (1993)
213. S.X.McFadden, R.S.Mishra, R.Z.Valiev, A.P.Zhilyaev, A.K.Mukherjee. *Nature (London)*, **398**, 684 (1999)
214. O.D.Sherby, O.A.Ruano. In *Superplastic Forming of Structural Alloys*. (Eds E.N.Paton, C.H.Hamilton). The Metall. Soc. of AIME, New York, 1982
215. J.G.Wang, R.J.Raj. *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 385 (1984)
216. L.H.Schwartz. In *Application of Mössbauer Spectroscopy. Vol. 1*. (Ed. R.I.Cohen). Academic Press, New York, 1976. P. 37
217. J.Lin, E.Cates, P.A.Bianconi. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4738 (1997)
218. А.И.Русанов. *Журн. общ. химии*, **72**, 532 (2002)
219. А.И.Русанов, А.П.Гринин, Ф.М.Куни, А.К.Щекин. *Журн. общ. химии*, **72**, 651 (2002)
220. В.С.Иванова, А.С.Баланкин, И.Ж.Бунин, А.А.Оксагоев. *Синергетика и фракталы в материаловедении*. Наука, Москва, 1994
221. W.G.Rothschild. *Fractals in Chemistry*. Wiley, New York, 1998
222. L.M.Sander. *Nature (London)*, **322**, 789 (1986)
223. R.Jullien, R.Botet. *Aggregation and Fractal Aggregates*. World Scientific, Singapore, 1987
224. Б.М.Смирнов. *Успехи физ. наук*, **29**, 481 (1986)
225. J.Kirkaldy. *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 723 (1992)
226. К.Морри, J.Аоки, Y.Nakayama. *Acta Metall. Mater.*, **40**, 1305 (1992)
227. J.P.Gollub, L.M.Sander. *Mater. Res. Bull.*, **12**, 98 (1987)
228. *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*. (Ed. D.Avniir). Wiley, New York, 1988
229. M.Tanaka. *J. Mater. Sci.*, **27**, 4717 (1992)
230. G.V.Vstovskii, I.Zh.Bunin. *J. Adv. Mater.*, **1**, 230 (1994)
231. В.В.Мандельброт, Д.Е.Пассожа, А.Ж.Паулла. *Nature (London)*, **308**, 721 (1984)
232. M.Sahimi. *J. Chem. Eng.*, **64**, 21 (1996)
233. M.Giona, W.A.Schwalm, M.K.Schwalm, A.Adrover. *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 4717 (1996)
234. M.Giona, W.A.Schwalm, M.K.Schwalm, A.Adrover. *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 4731 (1996)
235. М.-О.Сорпенс, Г.В.Фромонт. *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 1013 (1995)
236. С.В.Калинин, Д.Л.Горбачев, К.В.Томашевич, А.Ю.Борисевич, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Материаловедение*, (12), 2 (1998)
237. П.Д.Данков. *Докл. АН СССР*, **24**, 773 (1939)
238. J.Y.McDonald. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 860 (1951)
239. В.М.Залкин. *Журн. физ. химии*, **36**, 1344 (1962)
240. М.А.Новожилов. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2002
241. А.А.Босак. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2002
242. Е.А.Гудилин, Е.С.Редди, J.G.Noudem, М.Тарка, G.J.Schmtz. *J. Cryst. Growth*, **241**, 512 (2002)

243. E.I.Givargizov. In *Handbook of Crystal Growth. Pt. 36.* (Ed. D.T.J.Hurle). Elsevier, Amsterdam, 1994. P. 941
244. S.Miyazawa, M.Mukaida. *J. Appl. Phys.*, **35**, L1177 (1996)
245. S.A.Davis, S.L.Burkett, N.H.Mendelson, S.Mann. *Nature (London)*, **385**, 420 (1997)
246. A.Imhof, D.J.Pine. *Nature (London)*, **389**, 948 (1997)
247. A.Antonietti, B.Berton, C.Goltner, H.P.Hentze. *Adv. Mater.*, **10**, 154 (1998)
248. A.Stein. *Microporous Mesoporous Mater.*, **44–45**, 227 (2001)
249. Y.Xia, B.Gates, Y.Yin, Y.Lu. *Adv. Mater.*, **12**, 693 (2000)
250. O.D.Velev, P.M.Tessier, A.M.Lehnhoff, E.W.Kaler. *Nature (London)*, **401**, 548 (1999)
251. P.Jiang, J.Cizeron, J.F.Bertone, V.L.Colvin. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7957 (1999)
252. G.Subramanian, K.Constant, R.Biswas, M.M.Sigulas, K.M.Ho. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3933 (1999)
253. B.T.Holland, C.F.Blanford, T.Do, A.Stein. *Chem. Mater.*, **11**, 795 (1999)
254. J.S.Yin, L.Wang. *Adv. Mater.*, **11**, 469 (1999)
255. Y.A.Vlasov, N.Yao, D.J.Norris. *Adv. Mater.*, **11**, 165 (1999)
256. P.V.Braun, P.Wiltzies. *Nature (London)*, **402**, 603 (1999)
257. D.Jiang, K.S.Hwang, D.M.Mittleman, J.F.Bertone, V.L.Colvin. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11630 (1999)
258. O.D.Velev, T.A.Jede, R.F.Lobo, A.M.Lenhoff. *Chem. Mater.*, **10**, 3597 (1998)
259. Y.A.Vlasov, X.-Z.Bo, J.C.Sturm, D.J.Norris. *Nature (London)*, **414**, 289 (2001)
260. J.D.Joannopolos. *Photonic Crystals, Molding the Flow of Light.* Princeton University, Princeton, 1995
261. J.Mikulskas, S.Juodkazis, A.Jagminas, S.Meskinis, J.G.Dumas, J.Vaitkus, R.Tomasiunas. *Opt. Mater.*, **17**, 343 (2001)
262. K.A.Tarasov, V.P.Isupov, B.B.Bokhonov, Y.A.Gaponov, V.P.Tolochko, M.R.Sharafutdinov, S.S.Shatskaya. *J. Mater. Synth. Proc.*, **8**, 21 (2000)
263. A.V.Лукашин, С.В.Калинин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **369**, 781 (1999)
264. Ю.Д.Третьяков, А.В.Лукашин, А.А.Вертегел. В кн. *Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов.* (Под ред. П.Д.Саркисова). РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва, 2001. С. 30
265. F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari. *Catal. Today*, **11**, 173 (1991)
266. F.Trifiro, A.Vaccari. In *Compounds with Layered Structure. Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 7.* (Eds J.L.Atwood, J.E.D.Davies, D.D.MacNicol, F.Vogtle, J.M.Lehn, G.Alberti, T.Beins). Pergamon Press, Oxford, 1996. P. 251
267. A.V.Lukashin, S.V.Kalinin, S.R.Lee, A.V.Knot'ko, A.A.Vertegel, Y.D.Tretyakov. *NATO Sci., Ser. II*, **18**, 228 (2001)
268. A.K.Menon, B.K.Gupta. *Nanostruct. Mater.*, **11**, 965 (1999)
269. Н.Г.Журавлева, А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Вестн. Воронеж. гос.-техн. ун-та. Сер. материаловедение*, **1** (8), 11 (2000)
270. А.В.Лукашин, Н.Г.Журавлева, А.А.Елисеев, С.В.Калинин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **383**, 504 (2002)
271. А.В.Лукашин, М.В.Чернышева, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **388**, 200 (2003)
272. A.D.Pomogailo, G.I.Dzhardimalieva, A.S.Rosenberg. *Acta Phys. Pol. A*, **102**, 135 (2002)
273. А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **71**, 5 (2002)
274. C.Sanchez, V.Lebeau. *MRS Bull.*, **5**, 377 (2001)
275. S.Mann. *Biomimetic Materials Chemistry.* VCH, Weinheim, 1996
276. S.Mann. *Biomimetalization. Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry.* Oxford University, Oxford, 2001
277. П.Гленсдорф, И.Пригожин. *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.* Мир, Москва, 1973
278. *Закономерности развития сложных систем.* (Под ред. К.О.Кратца, Э.Н.Елисеева). Наука, Ленинград, 1980
279. Э.Н.Елисеев. *Физико-химическое моделирование (на примере процессов кристаллизации многокомпонентных систем).* Наука, Ленинград, 1975
280. В.Н.Пармон. *Вестн. РАН*, **72**, 976 (2002)
281. A.Eddington. *The Nature of the Physical World.* University Michigan, Ann Arbor, 1958
282. *Синтез минералов и методы их исследований. Т. 14. Труды ВНИИСИМС,* Александров, 1997
283. К.Бураппа, М.Уошимура. *Handbook Hydrothermal Technology.* William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2001
284. В.Н.Пармон. *Журн. физ. химии*, **76**, 142 (2002)
285. H.A.Lowenstam, S.Weiner. *On Biomineralization.* Oxford University, Oxford, 1989
286. *Biomineralization, Chemical and Biochemical Perspectives.* (Eds S.Mann, J.Webb, R.J.P.Williams). VCH, Weinheim, 1989
287. F.C.Meldrum, S.Mann, B.R.Heywood, R.B.Frankel, D.A.Bazylnski. *Proc. R. Soc. London, Ser. B*, **251**, 231 (1993)
288. S.Mann, N.H.C.Sparks, R.B.Frankel, D.A.Bazylnski, H.W.Jannash. *Nature (London)*, **334**, 258 (1990)
289. B.R.Heywood, D.A.Bazylnski, A.J.Garratt-Reed, S.Mann, R.B.Frankel. *Naturwissenschaften*, **77**, 536 (1991)
290. S.Weiner. *CRC Crit. Rev. Biochem.*, **20**, 365 (1986)
291. A.P.Jackson, J.F.V.Vincent, R.M.Turner. *Proc. R. Soc. London, Ser. B*, **234**, 511 (1993)
292. R.Lakes. *Nature (London)*, **361**, 511 (1993)
293. P.Calvert, S.Mann. *J. Mater. Sci.*, **23**, 3801 (1988)
294. B.R.Heywood, S.Mann. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4681 (1992)
295. B.R.Heywood, S.Mann. *Langmuir*, **8**, 1492 (1992)
296. B.R.Heywood, S.Mann. *Adv. Mater.*, **4**, 278 (1992)
297. B.R.Heywood, S.Mann. *Adv. Mater.*, **6**, 9 (1994)
298. S.Busch, H.Dolhaine, A.DuChesne, S.Heinz, O.Hochrein, F.Laeri, O.Podebrad, U.Vietze, T.Weiland, R.Kniep. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1643 (1999)
299. S.B.Lang. *Nature (London)*, **12**, 704 (1966)
300. K.Yamshita, N.Oikawa, T.Umegaki. *Chem. Mater.*, **8**, 2697 (1996)
301. S. Busch. Ph. D. Thesis. TU, Darmstadt, 1998
302. M.Bauer, W.E.Klee. *Z. Kristallogr.*, **206**, 15 (1993)
303. M.Braun, C.Jana. *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 19 (1995)
304. D.Walgraef. *Spatio-Temporal Pattern Formation.* New York, 1997
305. P.Kazmaier, N.Chopra. *MRS Bull.*, **4**, 30 (2000)
306. E.Dujardin, S.Mann. *Adv. Mater.*, **14**, 775 (2002)
307. T.Kato, A.Sugawara, N.Hosoda. *Adv. Mater.*, **14**, 869 (2002)
308. J.F.V.Vincent. *Mater. Today*, **12**, 28 (2002)



**SELF-ORGANISATION PROCESSES IN THE MATERIAL CHEMISTRY****Yu.D.Tretyakov***Department of Chemistry and Department of Materials Sciences**M.V.Lomonosov Moscow State University**Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0998*

The review considers conservative and dissipative self-organisation processes in the physicochemical systems whose evolution is related to the formation of diverse chemically complex products including functional ceramics, supramolecular compounds, nanocomposites and fractal, template and epitaxial structures. It is demonstrated that the use of nonlinear dynamics approaches facilitates the optimal organisation of the reaction zone during the synthesis of materials under nonequilibrium conditions, and biomimetism and biomineralisation processes open up new prospects for the design of materials.

Bibliography — 308 references.

*Received 17th March 2003*