УДК 539.27

# ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕПНЫХ АГРЕГАТОВ НАНОЧАСТИЦ МоО3

#### Р.К. КАРАХАНЯН<sup>1</sup>, Р.Т. МАЛХАСЯН<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ереванский государственный университет

#### <sup>2</sup> Научно-производственное предприятие "Наноаморфная технология"

(Поступила в редакцию 1 июня 2007 г.)

Получены цепные агрегаты наночастиц МоОз и выявлены их полимероподобные свойства. Цепные агрегаты наночастиц МоОз, как и полимеры, образуют параллельные укладки, клубки, демонстрируют переход клубок–спираль, броуновское движение и высокую гибкость.

Исследования наноразмерных структур, вследствие их уникальных размернообусловленных свойств, приобретают все большее значение [1-3]. Одной из основных задач нанотехнологии является развитие методов получения длинных цепных агрегатов наночастиц (ЦАН) различных неорганических материалов [4]. Ранее в [5] нами, в обработанных в соответствии с [6] колебательно-возбужденными неравновесными молекулами водорода наноразмерных кристаллических порошках МоОз, были впервые получены длинные двойные линейные ЦАН этого вещества. Если учесть, что цепным строением обладают и полимеры, то естественно ожидать определенного подобия свойств ЦАН МоОз и полимеров. При этом, если полимеры являются совокупностью последовательностей взаимодействующих друг с другом мономерных единиц, то в ЦАН роль таких единиц играют наночастицы МоОз, состоящие из множества молекул.

Целью данной работы было обнаружение и изучение полимеро-подобных свойств ЦАН MoO<sub>3</sub> методами электронной микроскопии. Исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе TESLA BS-500 при ускоряющем напряжении 90 кВ. Для приготовления образцов одна-две капли суспензии обработанных молекулами водорода наноразмерного кристаллического порошка MoO<sub>3</sub> в гексане наносились на стандартные медные сетки американской фирмы TED.PELLA INC.

Электронно-микроскопические исследования впервые выявили в этих образцах одинарные ЦАН МоО3, образующие параллельную укладку (рис.1). Если учесть, что двойным ЦАН МоО3 также свойственна параллельная укладка, что нами ранее было найдено в [6], то можно заключить, что у ЦАН МоО3 также имеется тенденция к параллельной укладке, т.е. они, подобно полимерам, обладают «линейной памятью» [7]. Как и в полимерах, наночастицы МоО3, принадлежащие данной цепи, значительно ближе друг к другу и взаимодействуют

гораздо сильнее, чем соседние наночастицы, принадлежащие различным цепям.



Рис.1 Одинарные цепные агрегаты наночастиц МоОз.

Двойные и одинарные линейные цепи состоят из наночастиц MoO<sub>3</sub> диаметром, соответственно, около 20 и 70 нм. Длина двойных цепей доходит до 30 мкм, а одинарных – до 12 мкм, что отвечает по порядку типичной длине полимерных молекул. Отметим, что двойные цепи образованы из более мелких наночастиц, чем одинарные, а их длина больше длины одинарных цепей.

Аналогично поворотно-изомерному строению полимеров [8-10], т.е. существованию дискретного набора конформаций мономерных единиц, ЦАН MoO<sub>3</sub> состоят из наночастиц с различными кристаллографическими ориентациями, о чем ясно свидетельствуют дифракционные кольца на их электронограммах (рис.2). Иными словами, если в полимерах имеет место принцип свободного внутреннего вращения частей молекулы вокруг единичных связей, то в ЦАН MoO<sub>3</sub> имеет место свободное вращение наночастиц друг относительно друга, чем и обусловлено образование дифракционных колец на электронограмме.

Подобно полимерам, одинарные ЦАН образуют клубки. На рис.3 приведена электронная микрофотография клубков ЦАН МоОз с минимальным размером наночастиц около 80 нм. Для макромолекул биополимеров известен переход из спирального (упорядоченного) состояния в клубкообразное (неупорядоченное) состояние, т.е. переход спираль–клубок, сопровождаемый увеличением энтропии системы [8-10]. Для одинарных ЦАН МоОз нами обнаружен переход клубок-спираль под воздействием электронного облучения, т.е. когда система ЦАН не замкнута и возможно уменьшение энтропии. Если под некоторой частью клубка не оказывалось углеродной подложки (например, из-за ее разрыва), то при повышении тока электронного пучка (до 30 мкА) свернутые в клубок ЦАН МоОз развертываются, они вытягиваются, происходит переход клубок-спираль. Если учесть, что МоОз является диэлектриком, то электронное облучение приводит к электризации наночастиц в клубках и вследствие взаимного кулоновского отталкивания наночастиц происходит

переход клубок–спираль. Вместе с тем, электрический заряд наночастиц MoO<sub>3</sub> настолько мал, что не влияет на качество электронно-микроскопических картин. Следует отметить, что при наличии углеродной подложки перехода клубок–спираль не происходит, что обусловлено как отводом электрического заряда через проводящую углеродную подложку, так и силами сцепления между наночастицами и подложкой, препятствующими вытягиванию клубков.



Рис.2 Электронограмма цепных агрегатов наночастиц МоОз.



Рис.3 Клубки цепных агрегатов наночастиц МоОз.

В процессе перехода клубок-спираль наблюдается интенсивное броуновское движение одинарных ЦАН, присущее и молекулярным полимерам [8-10]. Броуновское движение ЦАН МоОз происходит до достижения ими некоторого равновесного состояния, когда дальнейшее электронное облучение не оказывает никакого влияния на ЦАН. При броуновском движении ЦАН МоОз принимают самые различные конфигурации и, следовательно, подобно полимерам, обладают высокой эластичностью.

Таким образом, ЦАН МоО<sub>3</sub>, полученные из обработанных колебательновозбужденными неравновесными молекулами водорода наноразмерных кристаллических порошков этого вещества, обладают целым рядом полимероподобных свойств.

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. G.A. De Vries, M.Brunnbauer, Y.Hu, et al. Science, 315, 358 (2007).
- 2. G.S.Hadjyapanais, R.W.Siegal. Nanophase materials. Kluwer Academic Publishers, Hague, 1994.
- 3. S.M.Proker, K.L.Wang. MRS Bulletin, 24, 13 (1999).
- 4. S.K.Friedlander. Journal of Nanoparticles Research, 1, 9 (1999).
- 5. Р.Т.Малхасян, Р.К.Караханян, М.Н.Назарян, Ч.Санг. Кристаллография, 48, 554 (2003).
- 6. **R.T.Malkhasyan**. Metastable Phase and Microstructures. MRS Symposium Proc., Boston, USA, **400**, 77 (1995).
- 7. И.М.Лифшиц, А.Ю.Гросберг, А.Р.Хохлов. УФН, **127**, 353 (1979).
- 8. М.В.Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л., изд. АН СССР, 1959.
- 9. Т.М.Бирштейн, О.Б.Птицын. Конформации макромолекул. М., Наука, 1964.
- 10. В.Г.Дашевский. Конформационный анализ макромолекул. М., Наука, 1987.

# MoO3 ՆԱՆՈՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ԱԳՐԵԳԱՏՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՄԱՆՐԱԴԻՏԱԿԱՅԻՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

## Ռ.Կ. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ, Ռ.Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ

Ստացված են MoO<sub>3</sub> նանոմասնիկների շղթայական ագրեգատներ (ՆՇԱ) և հայտնաբերված են նրանց պոլիմերային հատկությունները։ Ցույց է տրված, որ ՆՇԱ-ը պոլիմերների նման կազմում են գծային զուգահեռ դարսումներ, ցուցաբերում են կծիկ-պարույր անցում, բրոունյան շարժում և բարձր Ճկունություն։

# ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF CHAIN AGGREGATES OF $M_0O_3$ NANOPARTICLES

## R.K. KARAKHANYAN, R.T. MALKHASYAN

 $MoO_3$  nanoparticles chain aggregates (NCA) are obtained. The polimer-like properties, namely, the coil-helix transition, formation of parallel packings, Brownian movement, and high elasticity are revealed.