

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.15+541.128–022.532

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ГЕРМАНИЯ В ОБРАТНО МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ. РОЛЬ ПЕРВИЧНЫХ АКТОВ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ

© 2022 г. А. А. Ревина¹, *, О. В. Суворова¹, Ю. В. Смирнов², Ю. С. Павлов¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31/4, Москва, 119071 Россия

²Национальный исследовательский университет “МЭИ”,
ул. Красноказарменная, 14, Москва, 111250 Россия

*e-mail: Alex_revina@mail.ru

Поступила в редакцию 06.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 20.10.2021 г.

Использование реакций радиационно-химического и химического восстановления ионов германия в обратно мицеллярных растворах и разных методов регистрации образующихся наночастиц: UV-VIS-спектрофотометрии (измерение спектров оптического поглощения и люминесценции), АСМ-измерений позволило получить важные результаты по физико-химическим свойствам стабильных наноразмерных частиц Ge. В зависимости от концентрации компонентов, размера водного пула обратных мицелл, времени хранения образцов, дозы ионизирующего излучения определены условия формирования НЧ Ge и выявлены существенные различия первичных актов реакций восстановления ионов. Полученные результаты подтвердили уникальные свойства поляризованной воды в ОМР и важную роль восстановительных свойств поляризованной воды в разных методах формирования НЧ Ge, включая процессы “самоорганизации” и образования в постреакционные периоды “молекулярной сборки” наночастиц металлов и биметаллов.

Ключевые слова: обратные мицеллы, наночастицы германия, UV-VIS спектрофотометрия, люминесценция, электронная микроскопия, процессы самоорганизации

DOI: 10.31857/S0044185622030172

ВВЕДЕНИЕ

Важность использования германия в электронной промышленности, в электронике, солнечной энергетике, в современной нанофотонике трудно переоценить. Научные разработки в СССР по германию были на уровне мировых. Одним из решений проблемы уменьшения количества применяемого германия в электронных приборах, солнечных элементах является разработка и использование тонкослойных германиевых пленок и нанокompозитных материалов на основе НЧ Ge. В связи с этим особую важность и актуальность приобретают вопросы, связанные с разработкой направленного и управляемого синтеза наночастиц германия, стабильных в жидкой фазе и в адсорбированном состоянии на различных носителях. Нанокompозитные материалы на основе наноструктурных частиц германия с заданными свойствами и каталитической активностью позволяют решать проблемы современного мате-

риаловедения по созданию новых полифункциональных наноматериалов для фундаментальной науки, техники и медицины.

В 1968 г. учеными Японии была впервые обнаружена биологическая активность германиевых соединений [1]. Профессором К. Асаи был основан Институт германия, синтезирован препарат (карбоэтилгерм—сесквиоксан), который обладает широким спектром биологического, фармакологического действия, включая противоопухолевую активность. В последние годы в биологии и медицине отмечается повышенный интерес к органическим соединениям германия. По данным ВОЗ (1998) микродозы германия были признаны эссенциальными (жизненно необходимыми) для функционирования иммунной системы живых организмов. Дефицит Ge в продуктах детского питания связывают с развитием детских трудноизлечимых болезней, таких как Кашин Бека. Однако удобные водорастворимые формы долго не находили. В нашей стране разработкой синтеза

водорастворимых комплексов Ge с карбоновыми кислотами занималась группа российских ученых под руководством В.Ф. Миронова [2]. Комплексы – карбоксилаты 1-гидрокси герматрана на основе карбоновых кислот цикла Крепса (лимонной, яблочной, фумаровой, янтарной) были синтезированы С.А. Башкировой и др. [3, 4]. Наибольший биологический эффект наблюдался у комплекса Ge с лимонной кислотой “Эниогермом” [5, 6], как средство протекторного действия и препарат, стимулирующий тканевое дыхание. Важное предположение об антигипоксантажной активности Ge-комплексов было подтверждено методом инверсионной полярографии в работе [7]. Клинические испытания были проведены в Институте иммунологии, подтверждены терапевтические эффекты: органогерманиевые комплексы увеличивают активность ферментов митохондрий, улучшают энергообеспечение клеток и снабжение кислородом. Использование физико-химических методов, включая радиационно-химическое моделирование окислительно-восстановительных процессов в жидких средах, позволило выяснить механизм реакций, отвечающих за антигипоксантажную и радиопротекторную активность германиевых комплексов [8]. В работе [9] было проведено сравнение радиочувствительности органических и неорганических германиевых комплексов. Исследования на клеточном уровне показали, что неорганические GeO₂, а не органические (Ge-132) повышают радиационную чувствительность живых клеток. Подтверждение этого эффекта было получено и при испытании наноразмерных частиц германия.

Для объяснения механизма протекторной активности Ge-органических комплексов в живых системах возникла необходимость оценить возможность образования наноструктурных частиц германия в самоорганизованных средах, обратных мицеллах, которые являются ближайшими моделями клеток, биомембран в живых организмах.

Начиная с работ М. Faraday по коллоидным частицам золота [10], работ ученых электрохимиков под руководством академиков А.Н. Фрумкина по электрохимии платиновых зольей [11–13], А.И. Русанова [14], П.А. Ребиндера, предложившего путь создания сверхпрочных материалов, Б.В. Дерягина, представившего в 1941 году вместе с Л.Д. Ландау теорию устойчивости коллоидных систем, – начала развиваться наука коллоидная химия. Для атомной промышленности возникла острая необходимость создавать материалы в ультрадисперсном состоянии и изучать их свойства [15]. Ричард Фейнман обратил внимание на широкие возможности синтеза наночастиц металлов

методом “молекулярной сборки” [16]. Большой вклад в изучение механизма процессов формирования НЧ металлов в жидкой фазе оказали работы с использованием метода импульсного радиолиза со скоростной регистрацией короткоживущих частиц [17–19]. Для стабилизации НЧ в водных растворах вводили полимеры, фосфаты и др. соединения. Применение обратных мицелл в качестве микрореакторов позволило использовать различные современные высокочувствительные методы для детектирования и изучения влияния различных факторов на образование, свойства стабильных наночастиц металлов в жидкой фазе и функциональную активность нанокмпозитов на их основе [20, 21].

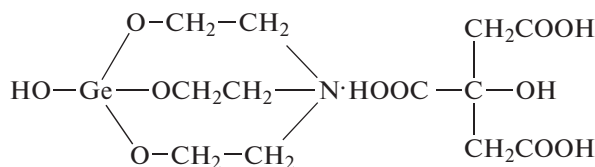
В данной работе для синтеза наноразмерных частиц германия использованы химический (Chem) и радиационно-химический (RadChem) методы образования НЧ Ge в обратно мицеллярных растворах, ОМР [22, 23]. Особое внимание уделено исследованиям различий в механизме первичных актов восстановления ионов германия при использовании разных методов формирования наночастиц, включая процессы “самоорганизации”, Self – Assambly, SA, не требующих катализаторов или воздействия ионизирующего излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и оборудование:

1. Изооктан (х. ч.) – 2,2,4-триметилпентан. Структурная формула – C(CH₃)₃–CH₂–CH(CH₃)₂. Торговая марка “Компонент-Реактив”. ГОСТ 12433-83.
2. АОТ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинатNa: AcrosOrganic, 96%.
3. H₂O – деионизованная вода. Система очистки воды Millipore, сопротивление воды – 17, 5 Мом.
4. Флавоноиды: кверцетин, Qg, дигидрокверцетин, DHQg.

В качестве исходных водорастворимых солей для восстановления ионов германия и формирования НЧ Ge были выбраны комплексы с лимонной кислотой, Эниогерм, Эн, (427. 8) и герматронол, Герм (М. в. 323.6):

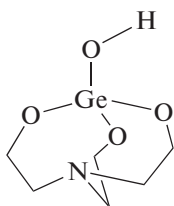


Формула: C₆H₁₃GeNO₄·C₆H₈O₇

1-Hydroxyhermatran Citrate, эниогерм

Формула: C₆H₁₃GeNO₄

2-[bis(2-hydroxyethyl) amino]ethanol; **герматронол**



В качестве источника ионизирующего излучения для синтеза НЧ Ge RadChem использовали ускоритель электронов “УЭЛВ-10-10-Т-1” с мощностью дозы облучения 3 кГр с^{-1} и установку РХМ- γ -20 γ - Co^{60} РХТУ им. Д.И. Менделеева при мощности поглощенной дозы 0.08 Гр/с . Величина поглощенной дозы составляла $2\text{--}25 \text{ кГр}$. Для изучения физико-химических свойств наноразмерных структур германия были использованы современные методы: UV-VIS-спектрофотометрии (измерение спектров оптического поглощения и люминесценции), инверсионная вольтамперометрия и методы электронной микроскопии.

НЧ RadChem [22]

Радиационно-химический
(ионизирующее излучение)

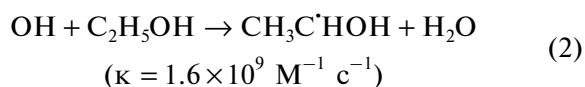
$\text{Ge}^{n+}/\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.15 \text{ М/АОТ/изооктан} \rightarrow$
 \rightarrow добавка изопропанола \rightarrow солюбилизация \rightarrow
 \rightarrow удаление $\text{O}_2 \rightarrow$ облучение \rightarrow
 \rightarrow **Rad Chem НЧ Ge**

Радиационно-химический метод восстановления ионов металлов:

При радиолизе воды в водном пуле мицеллы образуются следующие короткоживущие частицы и стабильные продукты:



при этом важно, что e_{aq}^- и атомарный H^\cdot являются уникальными восстановителями, E_0 ($\sim -2.9 \text{ В}$). Радикал OH^\cdot – сильный окислительный агент, поэтому согласно реакции (2):



образуется – гидроксиэтильный радикал $\text{H}_3\text{C}^\cdot\text{NOH}$ с восстановительными свойствами. Поэтому водимая добавка спирта приводит не только к снижению содержания OH радикалов,

Спектры оптического поглощения (ОП), электронного плазмонного резонанса, наноразмерных частиц измеряли в диапазоне $190\text{--}900 \text{ нм}$ с использованием спектрофотометра “Hitachi U-3310”; кварцевых кювет длиной оптического пути 1.0 мм . Раствором сравнения был 0.15 М раствор АОТ в изооктане. Измерение спектров ОП проводилось после вскрытия ампул в присутствии кислорода воздуха при комнатной температуре. Спектры люминесценции ОМР НЧ Ge регистрировали с помощью флуориметра “Hitachi U-3000” (кварцевые кюветы, $l = 10 \text{ мм}$). Размеры НЧ Ge определялись методом атомно-силовой микроскопии – приборы EnviroScore и MultiMode (Bruker) с использованием кремниевых кантилеверов NSG 01(NT-MDT).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подготовка ОМР для синтеза НЧ Ge

НЧ Chem [23]:

Химический метод

(в присутствии флавоноида, Qr)

$\text{Ge}^{n+}/\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Qr}/0.15 \text{ М АОТ/изооктан} \rightarrow$
 \rightarrow солюбилизация *в присутствии* O_2 ,
 \rightarrow **Chem НЧ Ge**

но и к увеличению выхода формирования НЧ металлов.

Химический метод восстановления ионов металлов

Для выяснения влияния природы флавоноидов на формирование НЧ Ge Chem были выбраны: кверцетин, Qr, пентагидроксифлавонон, и дигидрокверцетин DHQr, дигидропентагидроксифлавонон. Ранее [8, 23] было показано, что формирование НЧ металлов в ОМР в присутствии Qr основано на способности ионов металлов и молекулярного кислорода к образованию обратимых комплексов с частичным переносом заряда $[\text{Qr}^{\delta+} \dots \text{Me}^{n+} \dots \text{O}_2^{\delta-}]$. Было высказано предположение, что формирование наночастиц металлов в Chem – синтезе в *обратномицеллярных системах* происходит за счет внутримолекулярного переноса электрона в тройном комплексе, который способствует восстановлению ионов металлов и дальнейшему формированию НЧ металлов. Образование и пре-

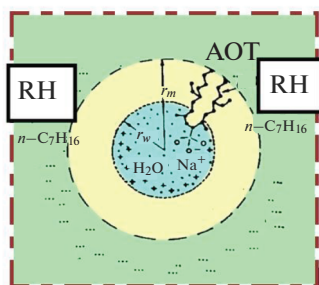
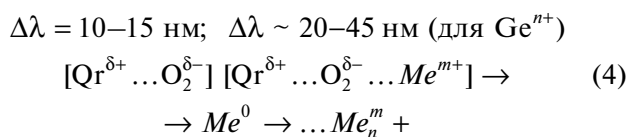
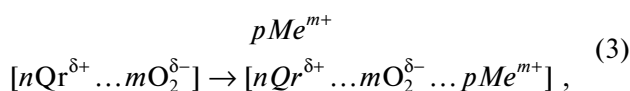


Рис. 1. Схема обратной мицеллы: r_m — радиус мицеллы, r_w — радиус пула RH-изооктан R_8H_{18} ; AOT-ПАВ: (2-ethylhexylsulfosuccinate Na $\omega = [H_2O]/[AOT]$, $r_{w.p.} \sim k \times \omega$, $k = 1.5$ [20].

вращения комплексов с различными металлами с флавоноидами в водно-спиртовых растворах регистрируется спектрофотометрически по батохромному смещению полосы оптического поглощения Qг в присутствии ионов металлов и по изменению потенциала восстановления молекулы кислорода в этих растворах [28]:



Методом инверсионной вольтамперометрии было показано, что комплексы $[Qr^{\delta+} \dots O_2^{\delta-} \dots Me^{m+}]$ с частичным переносом заряда, обладают более высокими электро-каталитическими и радиопротекторными свойствами.

Результаты сравнения спектрофотометрических исследований *Ge-органических комплексов* с Qг и DHQг в водно-спиртовых растворах представлены на рис. 2. Показаны изменения спектров оптического поглощения водно-спиртовых (40% этанол) растворов 200 мкМ Qг (а) и 200 мкМ DHQг (б) в зависимости от соотношения добавленного количества водных растворов эниогерма. Как можно видеть, при формировании металл-оксокомплексов с Qг снижается интенсивность характерных полос поглощения Qг ($\lambda \sim 254$ нм) и ($\lambda \sim 372$ нм), но появляется новая полоса ($\lambda \sim 450$ нм). В спектрах поглощения с DHQг — снижается интенсивность основной полосы (290 нм), но полосы поглощения с батохромным смещением в видимой области спектра не появляется. Следует обратить внимание на существенное увеличение интенсивности гамма-полос в УФ-области спектров флавоноидов ($\lambda \sim$ от 200 до 230 нм) при формировании германиевых оксокомплексов, особенно у DHQг. На рис. 2а интенсивность полосы комплекса $[Qr^{\delta+} \dots O_2^{\delta-} \dots Ge^{m+}]$ в УФ-области также повышается с увеличением содержания эниогерма, на спектре не указана.

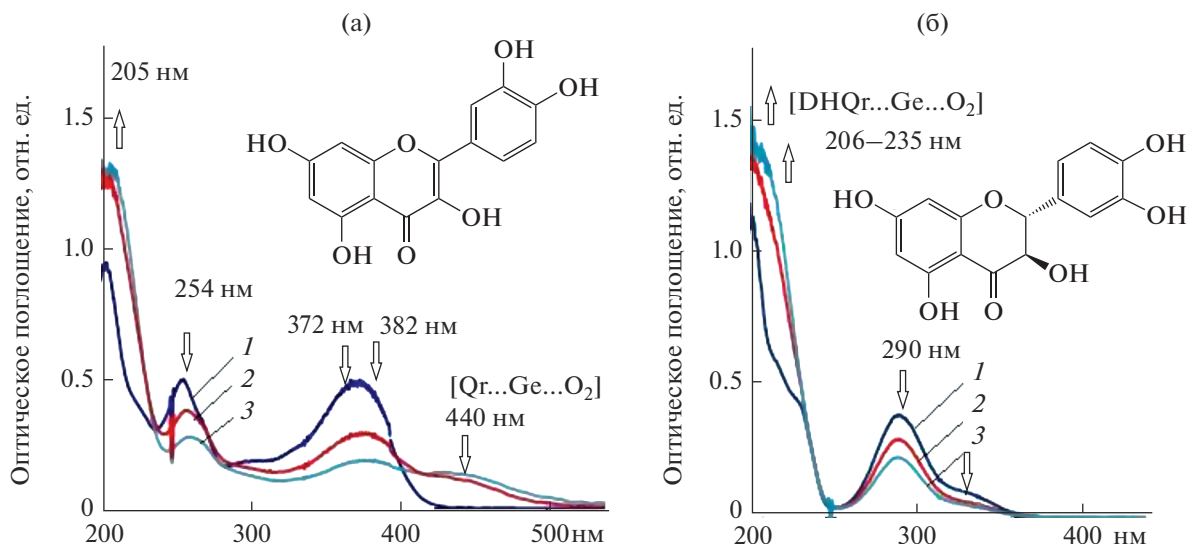


Рис. 2. Спектры оптического поглощения растворов флавоноидов (А): 200 мкМ Qг (а) и 200 мкМ (DHQг) в водном растворе 40% этилового спирта в зависимости от соотношения с водным раствором 200 мкМ Эниогерма (В): (А : В): 1 : 0 – 1; 1 : 1 – 2; 2 : 1 – 3.

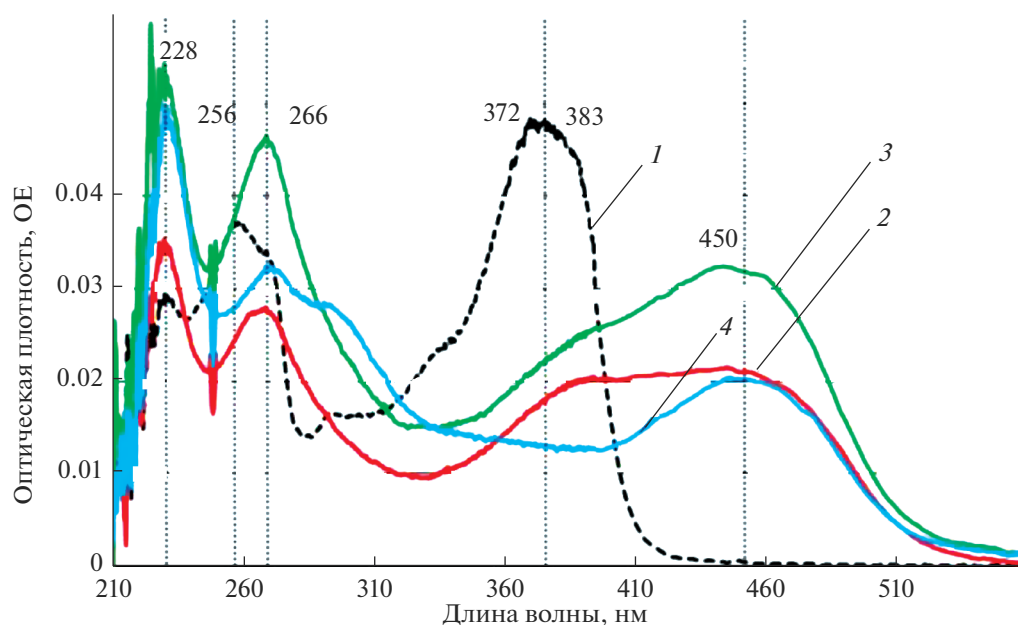


Рис. 3. Спектры оптического поглощения раствора Эниогерм/ H_2O в растворе 200 мкмоль/л Qr/0.15 М АОТ/изооктан ($[\text{Эн}] = 0.136$ мМ) в зависимости от времени после введения соли, Δt : 0 ч – 1; 5 ч – 2; 19 ч – 3; 6 сут – 4.

Синтез и физико-химические свойства НЧ Ge Chem в ОМР

При введении водных растворов Эниогерма в аэробных условиях в водно-органический обратном мицеллярный раствор 0.15 М АОТ/изооктан, содержащий 200 мкМ Qr, зарегистрировано, как показано на рис. 3, изменение структуры полос поглощения Qr и появление поглощения комплексов $[\text{Qr}^{\delta+} \dots \text{O}_2^{\delta-} \dots \text{Ge}^{m+}]$ при $\lambda \sim 450$ нм. Одновременно регистрируется рост интенсивности плохо разрешенной узкой полосы в УФ-области ($\lambda \sim 215\text{--}228$ нм), связанной с образованием НЧ Ge Chem.

Спектр исходного ОМР кварцетина (пунктир) в присутствии кислорода имеет две характерные полосы с дублетным разрешением полос ($\lambda_1 \sim 260\text{--}266$ нм) и ($\lambda_2 \sim 372\text{--}383$ нм), пики с bathochromным смещением при 266 и 383 нм – за счет поглощения оксокомплекса $[\text{Qr} \dots \text{O}_2]$. Широкие полосы поглощения при $\lambda \sim 460$ нм и интенсивностью, зависящей от времени синтеза, принадлежат германиевым оксокомплексам с Qr $[\text{Qr} \dots \text{Ge} \dots \text{O}_2]$. В спектрах 2 и 3 сохранились полосы поглощения оксокомплекса Qr, а в спектре 4, более низкой интенсивности, четко регистрируется полоса металлооксокомплекса Qr. Полосы в УФ-области, полностью неразрешенные; пики с $\lambda_{\text{max}} \sim 221\text{--}228$ нм связаны с поглощением НЧ Ge. Теоретические расчеты [29] подтверждают, что

многие наночастицы металлов могут иметь плохо разрешенные полосы в УФ-части спектра при ($\lambda < 200$ нм). Вторая полоса при $\lambda_{\text{max}} \sim 266$ нм – предположительно, НЧ оксида, GeO_2 , образование и физические свойства которых обсуждались в работе [30].

Для сравнения на рис. 4а представлены спектры ОП образцов НЧ Ge Chem в ОМР 200 мкМ Qr (Эн) и на рис. 4б – в ОМР 200 мкМ (DHQr), зарегистрированные через 5 ч после введения раствора соли эниогерма до концентрации в ОМР, $[\text{Эн}]_{\text{омр}} = 0.136$ мМ.

Представленные результаты показывают, что структура флавоноида влияет на механизм формирования НЧ Ge в ОМР. Можно видеть, что небольшие различия в структуре молекул флавоноидов Qr и DHQr (структурные формулы на рис. 2) изменили характер перестройки соответствующих металлокомплексов в ОМР, что повлияло на спектральные характеристики полос поглощения НЧ Ge не только в УФ, но и видимой области спектра. В ОМР с DHQr отсутствует полоса поглощения GeO_2 . Из-за наложения исходных спектров Qr и его комплексов проследить кинетику разных стадий формирования НЧ Ge затруднительно. Однако, сравнение спектров НЧ Ge Chem со спектрами НЧ Ge Rad Chem и с результатами АСМ-измерений, позволяют подтвердить формирование НЧ Ge и их поглощение в УФ-области [29].

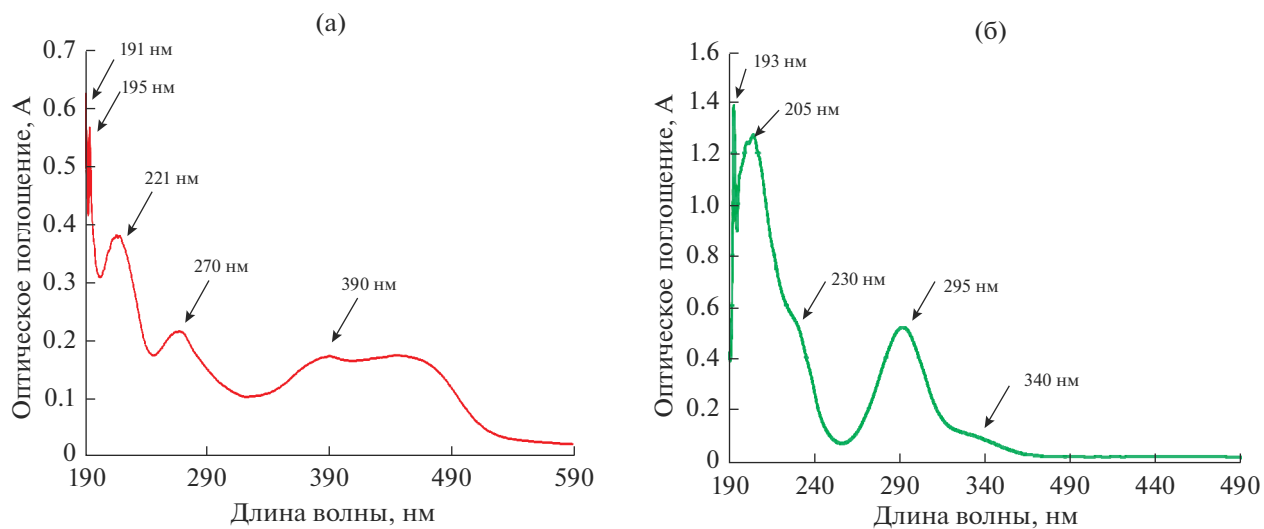


Рис. 4. Сравнение спектров ОП ОМР (0.15 М АОТ/изооктан) в присутствии 200 мкМ Qг (а) и 200 мкМ DHQг (б) через 5 ч после введения водного раствора $[Эн]_{ОМР} = 0.136$ мМ при значении $\omega = 5.0$.

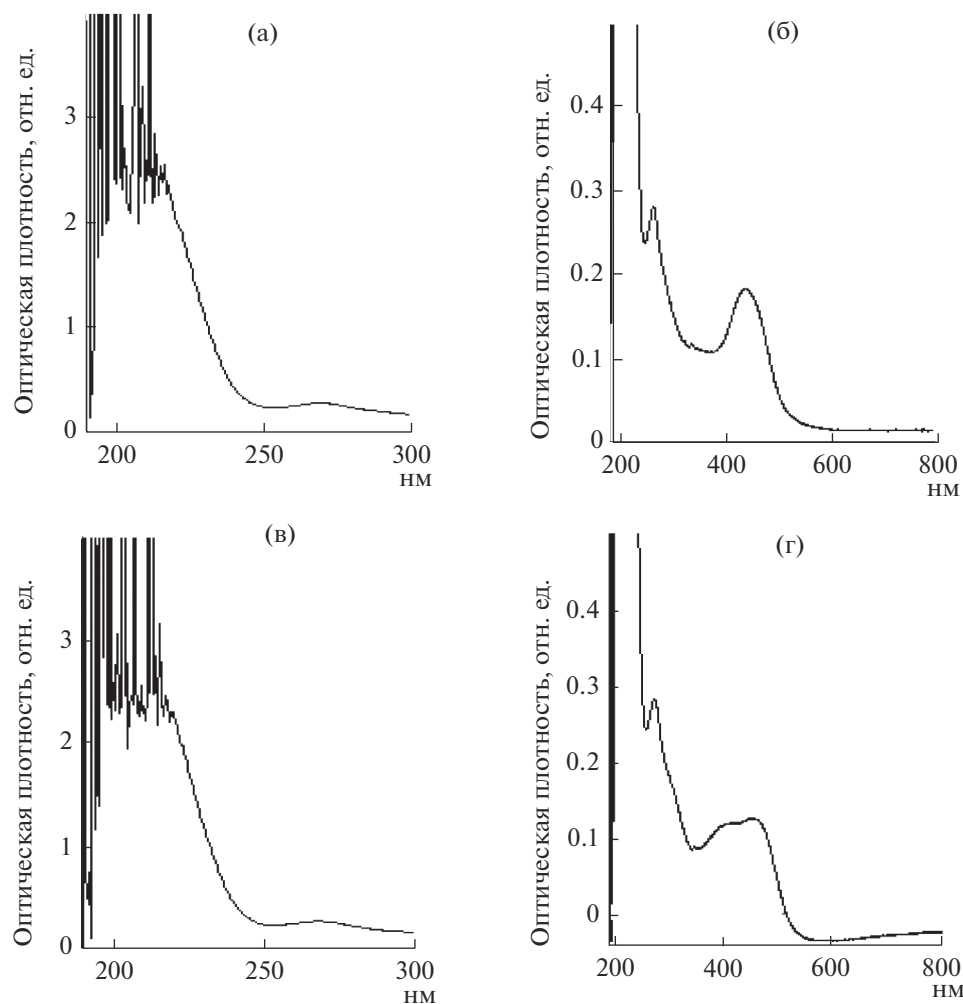


Рис. 5. Спектры ОП 100 мкМ Qг ОМР через 19 час после добавления эниогерма (En) – (а) и (б) и герматронола (Germ) – (в) и (г); концентрации при $\omega = 5.0$ равны 0.136 мМ.

Кроме двух видов флавоноидов, были использованы две разные водорастворимые соли германия для синтеза НЧ Ge. Как уже было сказано, для снижения дефицита Ge в организме человека наиболее перспективным представляется применение водорастворимых комплексов герматронола с поликарбонowymi кислотами. Из них наиболее изучен эниогерм, комплекс с лимонной кислотой. Более того, обнаружено [6], что его исходные соединения, вступая в топохимическую реакцию, образуют водорастворимые комплексы. Самостоятельный интерес представляет вопрос — есть ли отличие в механизме формирования наночастиц Ge на основе *герматронола* (Germ) и его комплекса *эниогерма* (En). Спектры оптического поглощения ОМР, содержащих по 100 мкМ Qg, через 19 час после добавления эниогерма и герматронола при концентрации $[Ge^{+7}]_{OMR} = 0.136$ мМ в соответствии с ($\omega = 5.0$) показаны на рис. 5.

Можно видеть, что в УФ-области регистрируются интенсивные полосы НЧ Ge в обоих образцах, несколько различающиеся по структуре полос. В структуре полос, отвечающих за поглощение Qg и его промежуточных комплексов с O₂ и германием, есть *отличие*. В спектре раствора с герматронолом сохраняется полоса оксокомплекса кверцетина ($\lambda \sim 380$ нм), а в спектре оптического поглощения ОМР с эниогермом — только полоса тройного комплекса [Qg...O₂...Ge]. Вопрос этого различия заключается в структуре солей германия и в кинетике процесса восстановления ионов Ge в самом комплексе.

Расшифровка тонкой структуры полос поглощения в УФ-области НЧ Ge (En) и НЧ Ge (Germ) требует дальнейших теоретических и экспериментальных исследований и с одновременным сравнением функциональной активности наноструктур.

АСМ-исследования НЧ GeChem

Данные АСМ измерений размеров НЧ, изображений и гистограмм топографического распределения по размерам НЧ Ge Chem (Qr) и НЧ Ge Chem (DNQr) на основе солей эниогерма представлены на рис. 6а и 6б, соответственно. Спектры ОП на рис. 4.

Можно видеть, что небольшое различие в структуре молекул флавоноидов Qg и DNQr влияет и на характер перестройки соответствующих металлокомплексов в ОМР, и на спектральные характеристики НЧ Ge, которые имеют полосы

поглощения в УФ-области. Из-за наложения исходных спектров Qg и его комплексов проследить кинетику разных стадий затруднительно. Однако, результаты сравнения со спектрами НЧ GeRadChem и данных АСМ измерений позволяют дополнительно подтвердить формирование в ОМР наночастиц Ge Chem. размерами от ~1 до ~8 нм.

Спектрофотометрические исследования образования НЧ Ge RadChem

При радиационно-химическом восстановлении ионов Ge для приготовления образцов в ОМР 0.15 М АОТ/изооктан добавляли водный раствор соли эниогерма ($[Ge^{+7}] = 0.136$ М) в соответствии со значением $\omega = 5.0$; затем образцы солиобилизовали ультразвуком (5–10 мин), вакуумировали или насыщали ~30 мин гелием для удаления кислорода, герметизировали. Облучение растворов проводилось при использовании установки РХМ-γ-20 Со60 РХТУ им. Д.И. Менделеева при мощности дозы 0.08 Гр/сек. Один необлученный образец хранился без доступа света при $T_{комн}$.

Спектры контрольного и образцов, облученных при дозах от 2 до 10 кГр, зарегистрированные через 7 дней после воздействия гамма излучения, представлены на рис. 7а и 7б. В спектре оптического поглощения необлученного образца ($D = 0$) регистрируется интенсивная полоса в УФ-области ($\lambda_{max} \sim 195$ нм) и слабо разрешенная полоса при $\lambda_{max} \sim 220$ нм. В спектрах всех облученных образцов зарегистрированы широкие полосы малой интенсивности с четким максимумом при 265 нм НЧ GeO₂, в соответствии с ранее представленными в работе [30].

Спектры (пунктирная линия), представленные на рис. 7а и 7б ($\lambda_{max} \sim 210$ нм), отвечают образцу исходного необлученного раствора ОМР при $\omega = 5.0$ и концентрацией $[Эн]_{OMR} = 0.136$ мМ; время регистрации оптического поглощения, как у облученных образцов. Полученные данные позволяют сделать вывод, что формирование НЧ Ge, без участия катализатора или воздействия ионизирующего излучения, происходит за счет процесса “самоорганизации”, SA [31–33]. Важно отметить, что тонкая структура спектров НЧ Ge SA отличается от спектров НЧ Ge RadChem в УФ-области ($\lambda \sim 196$ нм и $\lambda \sim 215$ нм). В ранее опубликованных работах было показано, что процесс “самоорганизации” наночастиц в ОМР возможен за счет первичных актов восстановления ионов

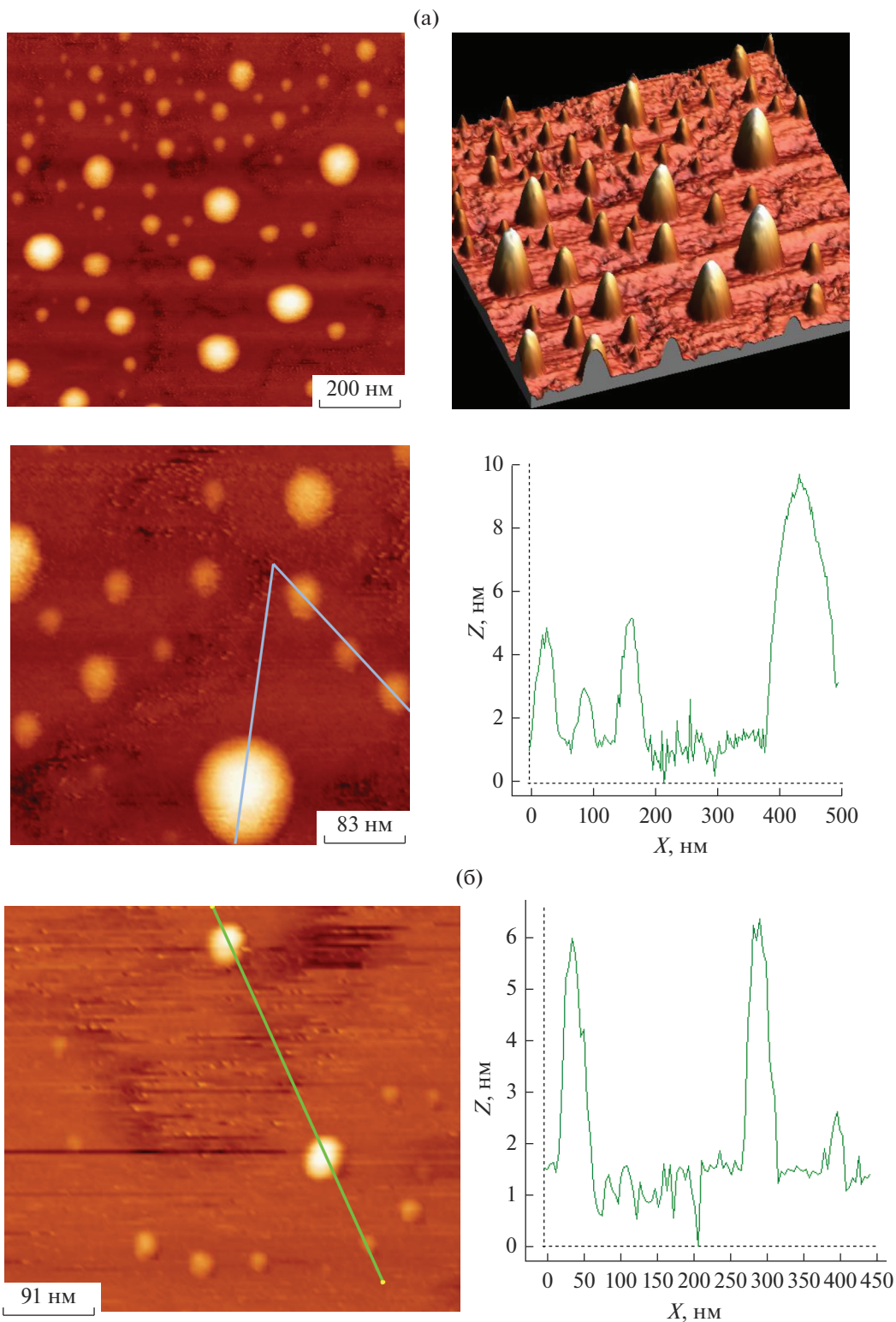


Рис. 6. (а) АСМ изображения и гистограммы топографического распределения по размерам ($\omega_{\text{OMP}} = 5.0$) НЧ Ge Chem/Gr. Размеры НЧ GeChem (2–5) нм и (4–10) нм. Крупные частицы имеют почти правильную сферическую форму. (б) АСМ изображения и гистограммы топографического распределения НЧ Ge по размерам ($\omega_{\text{OMP}} = 5.0$) Chem/DHGr. Размеры наночастиц германия ~2 и ~6 нм.

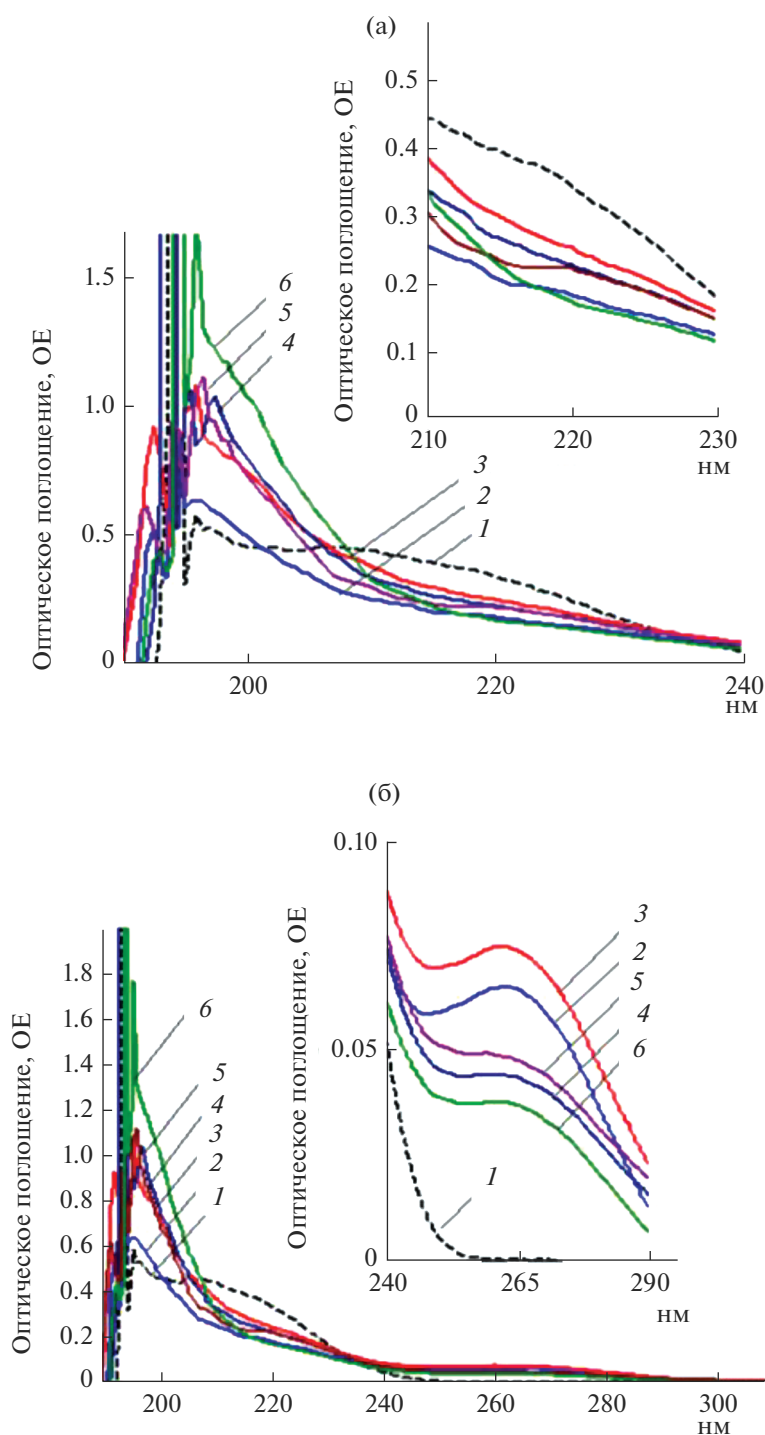


Рис. 7. Спектры оптического поглощения раствора 0.15 М АОТ/изооктан в присутствии водного раствора ($[\text{Эн}] = 0.136 \text{ мМ}$) в зависимости от дозы облучения, кГр: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 8, 6 – 10.

металлов лабильными заряженными частицами *поляризованной* воды (“Exclusion Water”) в водных пулах обратных мицелл [34]. На рис. 7б (вставка) более четко представлена зависимость интенсив-

ности полосы поглощения НЧ GeO_2 от дозы облучения образцов; оксид Ge образовался за счет присутствия следов кислорода в инертном газе He. Обращает внимание нелинейный характер

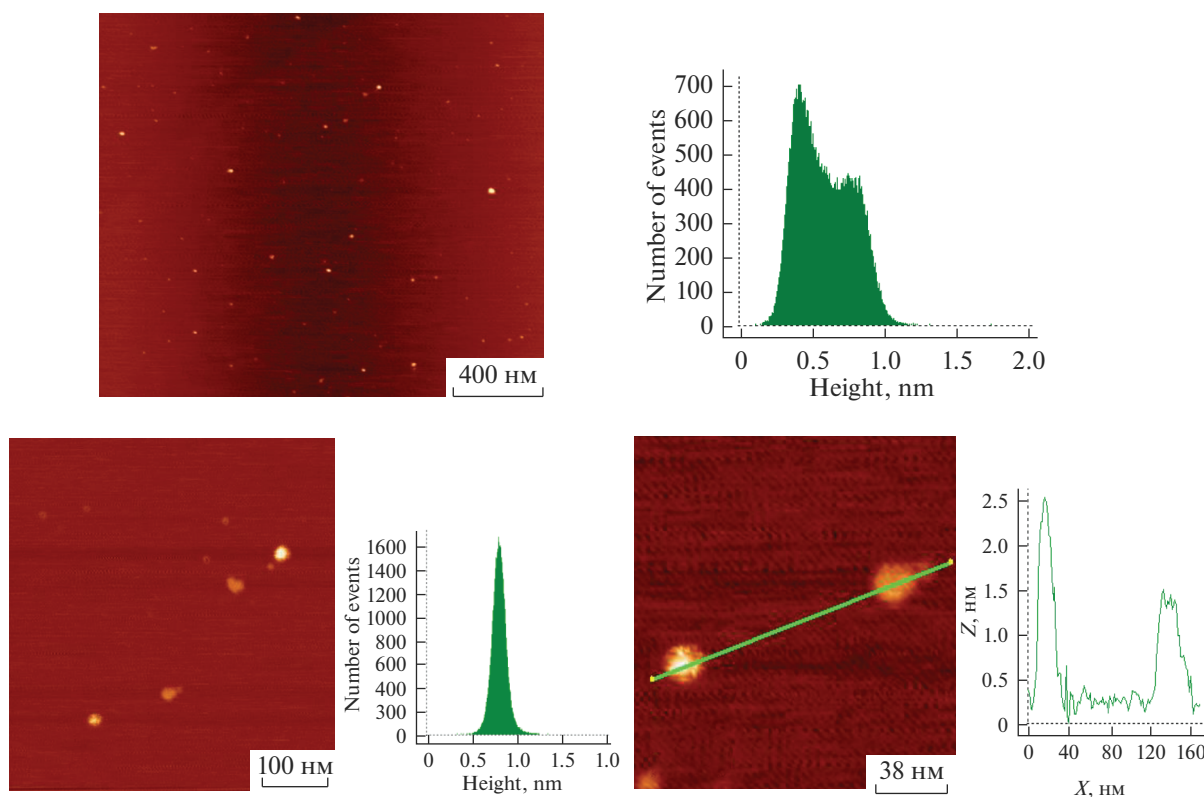


Рис. 8. АСМ изображения и гистограммы топографического распределения НЧ Ge по размерам ($\omega_{\text{ОМР}} = 5.0$), $D = 0$ кГр. Размеры зафиксированных НЧGe, в нескольких образцах составляют от 0.5 до 8.0 нм.

этой зависимости от дозы. Более того, при низких дозах (2 и 4 кГр) интенсивность полосы поглощения ($\lambda_{\text{max}} \sim 265$ нм) увеличивается, а при следующих дозах наблюдается снижение интенсивности этой полосы. При дозе образца (10 кГр) интенсивность по сравнению с максимальным значением (4 кГр) уменьшается в ~ 2 раза. С другой стороны, интенсивность полосы поглощения НЧ Ge образца (10 кГр) в УФ-области спектра ($\lambda_{\text{max}} \sim 194\text{--}196$ нм) достигает максимального значения при самом низком значении интенсивности полосы оксида.

В качестве дополнения по оптическим свойствам НЧ Ge, полученных при использовании разных реакций восстановления ионов Ge в водно-органических ОМР, необходимо подчеркнуть, что ранее в работе [35] было уделено большое внимание обсуждению синтеза и свойств коллоидных нанокристаллов Ge. Нанокристаллы Ge размером (2–10 нм) были определены с помощью измерений (on-line) ВЭЖХ, спектроскопии и др. методами. Важно, что интенсивности полос поглощения нанокристаллов Ge размером 2.0 нм и 2.5 нм (в органических растворителях), зарегистрированные в УФ-области < 250 нм, имели также

высокие значения, за пределами измерений использованных спектрофотометров.

Представленные на рис. 8 результаты АСМ-измерений НЧ Ge SA подтверждают наличие НЧ Ge, формирование которых прошло в режиме “самоорганизации”. Размеры НЧ Ge SA более крупные, чем НЧ Ge RadChem, результаты АСМ последних в зависимости от дозы будут представлены позже.

С целью выяснения возможного формирования НЧ Ge при использовании высоких мощностей дозы ионизирующего излучения, что важно для увеличения мощности процессов объемного модифицирования материалов наночастицами, был использован ускоритель высокоэнергетических электронов УЭЛВ-10-10-Т-1 с энергии 7–10 МэВ. Мощность дозы облучения составляла 3 кГр/с, доза облучения от 10 до 30 кГр [34]. На рис. 9 представлены спектры оптического поглощения ОМР Эн/Н₂О в 0.15 М АОТ/изооктан ([Эн] = 0.136 мМ) в зависимости от дозы облучения: 10; 20; 30 кГр. Один образец при дозе 10 кГр облучен в присутствии кислорода воздуха, остальные – в анаэробных условиях.

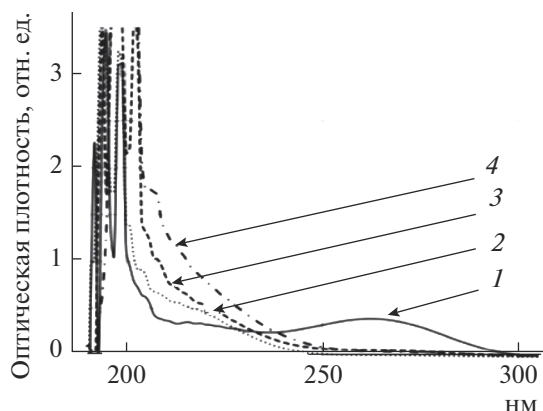


Рис. 9. Спектры оптического поглощения растворов облученных образцов Эн/Н₂O/0.15 М АОТ/изооктан ([Эн]ОМР = 0.136 мМ при $\omega = 5.0$) в зависимости от дозы облучения: 10 кГр – 1 (в присутствии О₂), 10 кГр – 2, 20 кГр – 3, 30 кГр – 4 (насыщенные Н₂). Раствор сравнения 0.15 М АОТ/изооктан, кварцевая ячейка, $l = 1.0$ мм.

В спектре образца 1 в присутствии О₂ четко регистрируется полоса поглощения НЧ оксида GeO₂ ($\lambda_{\max} \sim 265$ нм). Важно, что в УФ-области регистрируется снижение интенсивности полосы при $\lambda_{\max} \sim 195$ нм и интенсивности слабо разрешенных пиков в области 210–225 нм. В деаэриро-

ванных образцах НЧ Ge с увеличением дозы облучения образцов повышается интенсивность полосы НЧ Ge в области ~ 195 –220 нм. Можно отметить на спектрах 3 и 4 рост интенсивности полосы 200–250 нм с тремя узкими разрешенными пиками.

Следовательно, механизм формирования НЧ Ge сохраняется и при больших дозах облучения образцов ускоренными электронами, что подтверждает возможности расширения использования радиационно-химических нанотехнологий в современной nanoиндустрии.

Люминесценция ОМР НЧ Ge RadChem

Исследуемые образцы облучались при использовании установки РХМ- γ -20 Co⁶⁰ (мощность дозы 0.08 Гр/с, $T_{\text{комн}}$). Спектры оптического поглощения ОМР НЧ Ge RadChem представлены на рис. 6. Для измерения люминесценции образцы, облученные при $D = 6$ кГр, объемом от 50 мкл до 1 мл помещались в кварцевую кювету $l = 10$ мм, содержащую 1 мл раствора 0.15 М АОТ/изооктан. Спектры люминесценции исходного раствора 0.15 М АОТ/изооктан и после добавления разных объемов ОМР НЧ Ge RadChem ($w = 5.0$) пред-

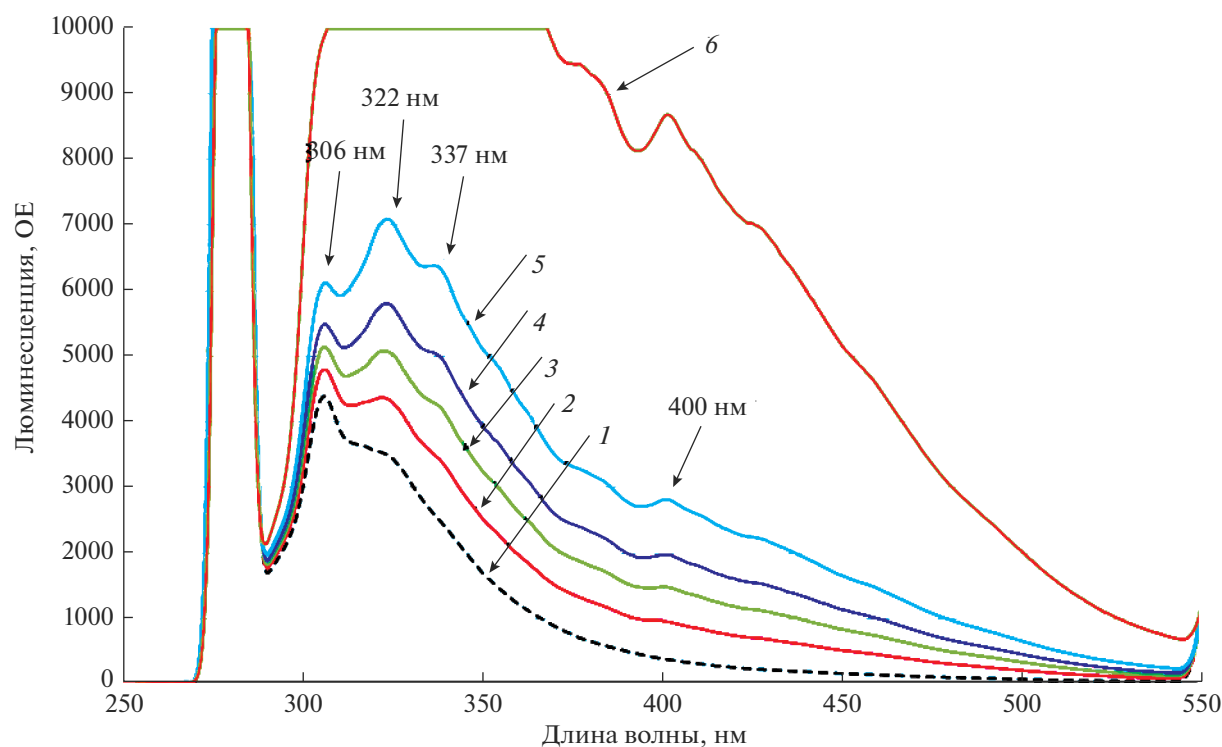


Рис. 10. Спектры люминесценции исходного раствора 0.15 М АОТ/изооктан (1.0 мл) – 1 и после добавления разных объемов ОМР НЧ Ge RadChem, мкл: 50 – 2, 100 – 3, 150 – 4, 250 – 5, 1.0 мл ОМР НЧ Ge RadChem – 6.

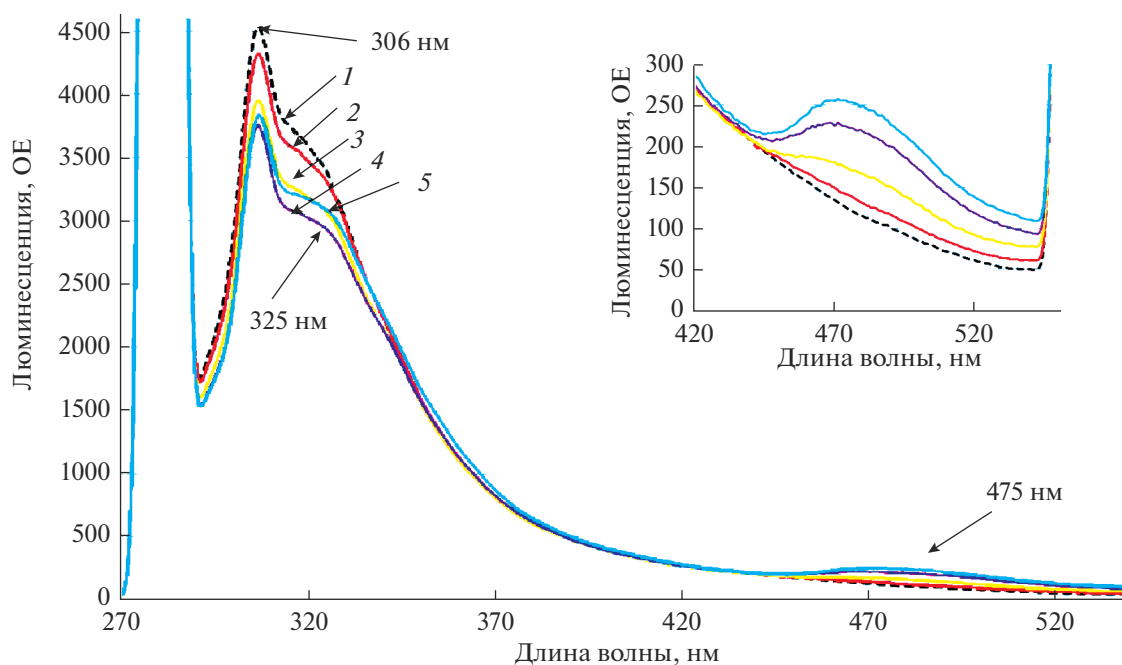


Рис. 11. Спектры люминесценции/исходного раствора 0.15 М АОТ/изооктан (1.0 мл) – 1 и изменения после добавления разных объемов ОМР НЧ Ge Chem (Qr), мкл: 50 – 2, 100 – 3, 150 – 4, 250 – 5. Длина волны возбуждающего света 280 нм. Вставка: изменение полосы поглощения при $\lambda_{\text{max}} \sim 475$ нм.

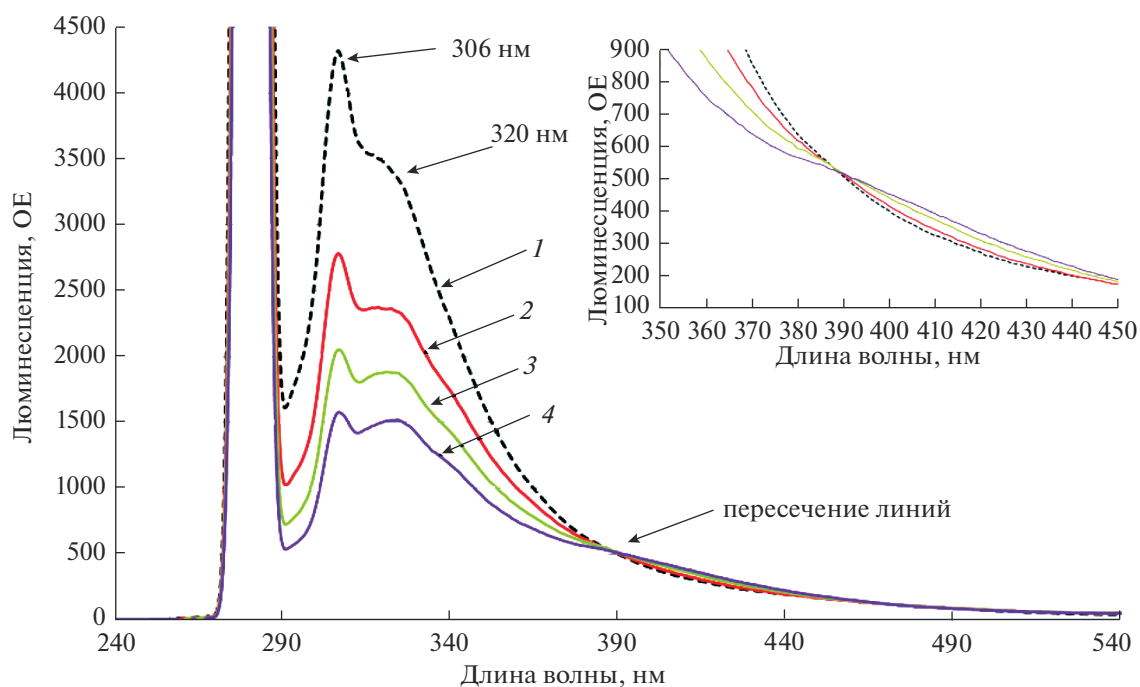


Рис. 12. Спектры люминесценции исходного раствора 0.15 М АОТ/изооктан (1.0 мл) – 1 и после добавления разных объемов ОМР НЧ Ge Chem (DHQr), мкл: 50 – 2, 100 – 3, 150 – 4. Длина волны возбуждающего света 280 нм. Вставка: полос поглощения при $\lambda_{\text{max}} \sim 410$ нм.

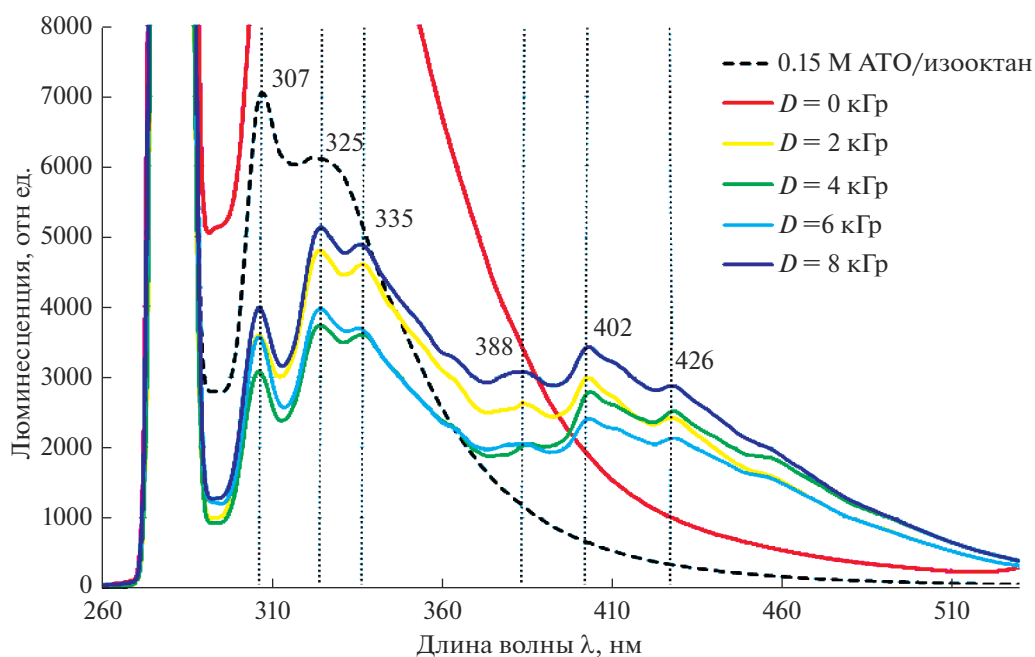


Рис. 13. Спектры люминесценции раствора (1 мл) Энигерм/ H_2O в растворе 0.15 М АОТ/изооктан ($[\text{Эн}] = 0.136 \text{ мМ}$) в зависимости от дозы облучения: 0; 2; 4; 6; 8. Длина волны возбуждения 280 нм.

ставлены на рис. 10. Длина волны возбуждения – 280 нм.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что НЧ GeRadChem обладают интенсивной люминесценцией, имеющей несколько слаборазрешенных пиков в области от 300 до 550 нм с λ_{max} широкой полосы $\sim 350 \text{ нм}$. Интенсивность люминесценции возрастает почти пропорционально с вводимым количеством НЧ Ge. Слабое разрешение спектров ОМР НЧ Ge

можно отнести к формированию различающихся наночастиц по форме или размерам, согласно данным работ [35–38]. Важно отметить, что положение “пиков” и структура спектров сохраняется для всех образцов, отличающихся концентрацией НЧ Ge, также пики полос люминесценции исходного раствора 0.15 М АОТ/изооктан при $\lambda_{\text{max}} \sim 306$ и $\sim 322 \text{ нм}$ и отсутствие тушения люминесценции НЧ Ge RadChem при увеличении их концентрации.

Таблица 1. Размеры НЧ Ge

Образцы НЧ Ge, D, кГр	Размеры зафиксированных частиц, d, нм	Преобладающий размер частиц, d, нм
Ge Chem (Qr)	2, 6, ~ 8	4, 6
Ge Chem (DHQr)	2, 2.5 и ~ 6	2, 5
GeRadChem, D = 0 (SA)	0.5, 2.5, ~ 6	1, 6
GeRadChem, D = 2.0	0.5– ~ 8	1, 4, 2.5
GeRadChem, D = 4.0	0.5– ~ 7	2, 4
GeRadChem, D = 6.0	0.5–6.5	1.2; 2.5
GeRadChem, D = 8.0	0.5–6.0	0.7, 1, 2
GeRadChem, D = 10.0	0.5 до 4	1, ~ 2

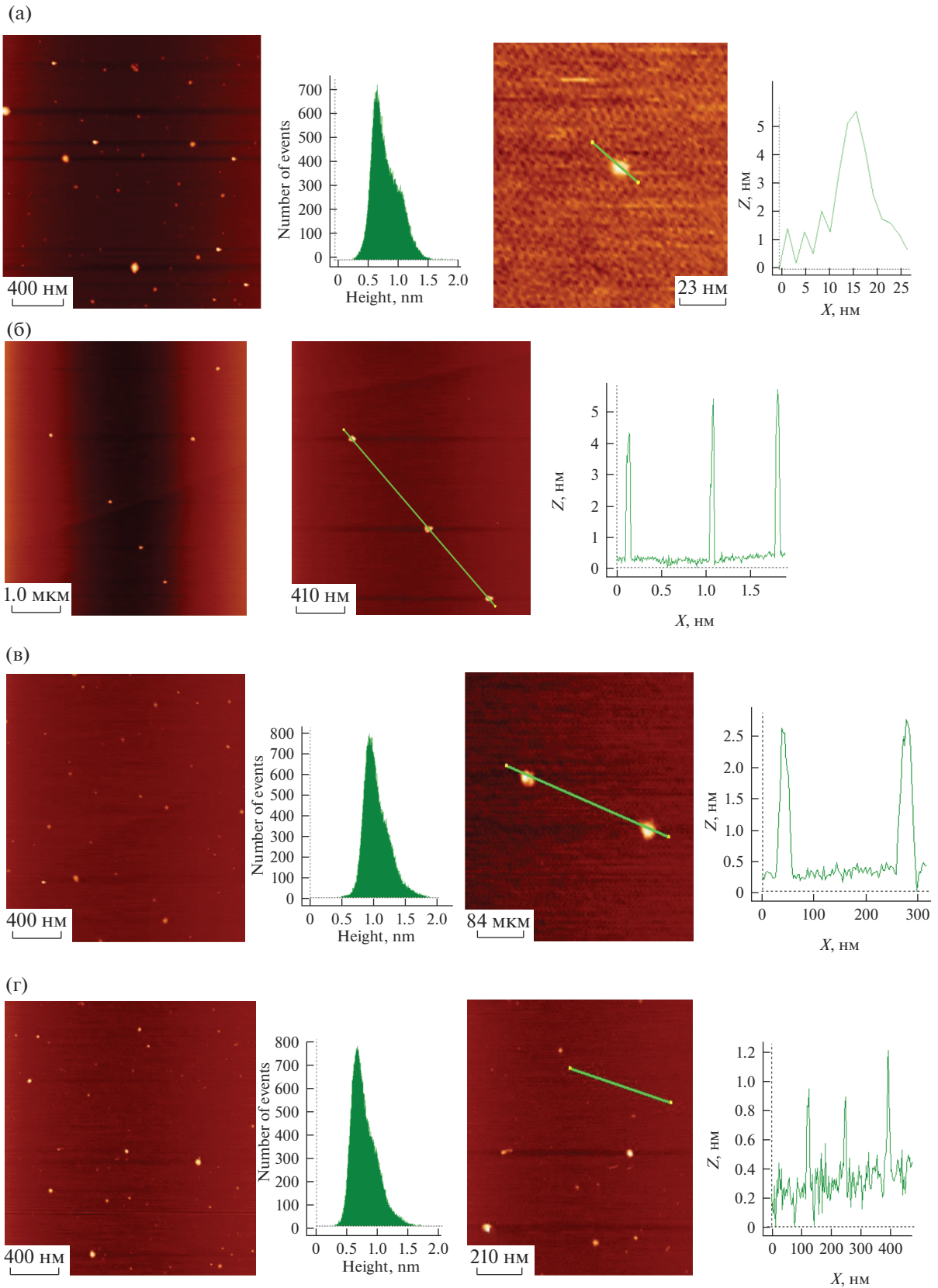


Рис. 14. (а) АСМ изображения и гистограммы топографического распределения НЧ Ge по размерам ($\omega_{OMP} = 5.0$) Radchem, $D = 2$ κГр. Преобладающие размеры НЧ от 0.5 до 5 нм. (б) АСМ изображения НЧ Ge RadChem ($D = 4$ κГр). Размеры НЧ от 0.5 до 6 нм. (в) АСМ изображения Radchem, $D = 6$ κГр. Размеры: от 0.5 до 3 нм. (г) АСМ изображения по размерам ($\omega_{OMP} = 5.0$) НЧ Ge Radchem, $D = 10$ κГр.

При сравнении этих данных с результатами по люминесценции ОМР НЧ Ge Chem (рис. 11) обнаружено резкое отличие. Зарегистрировано снижение интенсивности, $I_{\text{люм}}$, раствора 0.15 М АОТ/изооктан ($\lambda_{\text{max}} \sim 306$ нм) при добавлении разных объемов ОМР НЧ Ge RadChem. Обнаружено возрастание интенсивности новой полосы при $\lambda_{\text{max}} \sim 470$ нм.

Другой характер изменения спектра люминесценции раствора 0.15 М АОТ/изооктан после добавления ОМР НЧ Ge Chem (DHQr) представлен на рис. 12. После введения 150 мкл ОМР НЧ Ge интенсивность люминесценции 0.15 М АОТ/изооктан при $\lambda = 306$ нм снижается в 3 раза. Относительное увеличение за счет люминесценции НЧ Ge наблюдается при $\lambda > 300$ нм.

Несмотря на сложный характер спектров люминесценции, Lum НЧ Ge, можно считать, что снижение интенсивности полосы Lum ОМР 0.15 М АОТ/изооктан в спектрах всех образцов за счет НЧ Ge, а интенсивная люминесценция в области 310–530 нм принадлежит самим НЧ Ge. Фотолюминесценцию GeNPs в зависимости от размеров в области от 420 до 480 нм наблюдали в работе [30]. Как показано на рис. 13, с увеличением дозы облучения (от 2 до 4 кГр) интенсивность люминесценции снижается, а при дальнейшем увеличении дозы повышается без явного изменения структуры спектров. Нужно иметь в виду, что под воздействием излучения, сформированные наночастицы могут изменять свои размеры, форму. Вопрос высокого значения интенсивности образца ОМР НЧ Ge SA по сравнению с образцами ОМР НЧ Ge RadChem и ОМР НЧ Ge Chem требует теоретических расчетов энергетических состояний этих наноструктур.

АСМ-исследования НЧ Ge RadChem

АСМ изображения с топографическим анализом поверхности для наночастиц германия в ОМР 0.15 М АОТ/изооктана ($\omega_{\text{ОМР}} = 5.0$) представлены на рис. 14а, 14б.

Для образцов, облученных при $D = 10$ кГр, характерно наличие как крупных, так и очень мелких наночастиц с размерами от 0.5 до 4 нм. АСМ изображения и гистограммы топографического распределения НЧ Ge по размерам ($\omega_{\text{ОМР}} = 5.0$), $D = 0$ кГр показаны на рис. 6. В табл. 1 представлены данные обработки размеров и изображений НЧ Ge, полученных радиационно-химическим, химическим и SA методами, на основании АСМ-измерений.

Как видно частицы, полученные химическим способом, значительно крупнее, чем при радиационно-химическом синтезе. На основании полученных результатов можно проследить влияние дозы облучения на размер получаемых частиц. С возрастанием дозы облучения до 4 кГр происходит рост размеров наночастиц. Но при дальнейшем повышении дозы наблюдается уменьшение размеров, возможно, это связано с тем, что длительное воздействие ионизирующего излучения приводит крупные НЧ Ge к их частичному разрушению на более мелкие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение разных методов синтеза и детектирования НЧ Ge, определения их оптических свойств размеров позволило получить результаты по выяснению механизма формирования НЧ в зависимости от дозы облучения, концентрации компонентов обратно мицеллярных растворов, размера водного пула, времени хранения образцов, определены условия контролируемого и управляемого синтеза стабильных НЧ Ge. На основании полученных результатов сделан вывод о важной роли процессов *самоорганизации* при формировании НЧ германия в обратных мицеллах.

Полученные данные по синтезу, физико-химическим свойствам стабильных НЧ Ge в обратных мицеллярных растворах имеют важное значение не только для электроники и нанофотоники, но и для медицины и биотехнологии, поскольку они являются близкими моделями *самоорганизующихся* систем в биологии и медицине. Некоторые металлы, включая Ge, признаны эссенциальными для нормальной жизнедеятельности живых систем. В живых организмах часть германия может быть в форме наночастиц, функциональная активность которых отлична от германия и в ионной форме, и в виде оксокомплексов с природными соединениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Asai K. Organic Germanium. Miracle Cure. 1980. 84 p.
2. Лукевич Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. Рига. “Зинатне”. 1990. 191 с.
3. Башкирова С.А., Доскоц Я.Е., Бессонов А.Е., Березовская И.В., Калмыкова А.Е. Возможности сочетанного применения биологически активного вещества органического соединения германия и нестероидных противовоспалительных препаратов // СВОП. 2009. № 9. С. 61–65.

4. *Исаев А.Д., Башкирова С.А.* Патент RU2293086. Приоритет 2005.
5. *Ревина А.А., Башкирова С.А., Доскоц Я.Е., Зайцев П.М.* Антиоксидативная активность нового германий-органического комплекса “Эниогерм” // Труды конференции по проблеме “Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты”, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН. М. 2008. С. 269.
6. *Королев Ю.М., Башкирова С.А.* Топологическая реакция герматранола с лимонной кислотой // Докл. АН. 2010. Т. 453. № 6. С. 764–766.
7. *Ревина А.А., Башкирова С.А., Зайцев П.М.* Новые германийорганические комплексы с поликарбонными кислотами: полифункциональные антиоксиданты. Материалы V Российской научно-практической конференции “Актуальные проблемы нанобиотехнологии” Москва, РАЕН. 2009. С. 115, 116.
8. *Ревина А.А., Зайцев П.М.* Роль ранних стадий активирования молекулярного кислорода в биологической и каталитической активности природных антиоксидантов фенольной природы // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 3. С. 1–6.
9. *Ming-Hsing Lin, Nsu-Sheng, Pei-Ming Yang, Meng-Yen Tsai, Tson-Pyng Perng, Lin-Yuan Lin.* Comparison of organic and inorganic germanium compounds in Cellular radiosensitivity and preparation of germanium nanoparticles as a radiosensitizer // Int. J. Radiat. Biol. 2009. V. 85. № 3. 2009. P. 214–220.
10. *Faraday M.* // Colloidal Au. M. Phil. Trans. Roy. Soc. 1857. V. 147. P. 145.
11. *Frumkin A.* Trans. Farad. Soc. 1935. V. 31. P. 69.
12. *Bach N., Balaschova N.* // Acta Physicochimica USSR. 1935. V. 3. 7, 9.
13. *Бах Н.А., Раков А.А.* Электрохимия Pt-золей. Природа электропроводности золой. Ж.Ф.Х. 1937. Т. 10. Вып. 1. С. 18.
14. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Монография. Изд-во “Химия”. Ленинградское отделение. 1967 г. 388 с.
15. *Морохов И.Д., Трусов Л.И.* УДМ. М.: Атомиздат. 1977.
16. *Feynman R.* Feynman’s Vision and the Birth of Nanotechnology. September 2007. MRS Bulletin 32(09): 718–725.
17. *Henglein A., Lilie J.* Reactivity of Silver Atoms in Aqueous Solutions. II. Pulse Radiolysis Study // Ber. Buns. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 1335.
18. *Ershov B.G., Janata E., Henglein A.* // J. Phys. Chem. 1993. P. 339.
19. *Yee Ch.K., Jordan R., Ulman A., White H., King A., Rafailovich M., Sokolov J.* Novel one-phase synthesis of thiol-functionalised gold, and iridium nanoparticles using superhydride // Langmuir. 1999. V. 15. № 10. P. 3486–3491.
20. *Pileni M. P., Zemb T., Petit C.* Solubilization by reverse micelles – solute localization and structure perturbation // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 118. № 4. P. 414–420.
21. *Докучаев А.Г., Мясоедова Т.Г., Ревина А.А.* Влияние различных факторов на образование наноагрегатов Ag в обратных мицеллах // ХВЭ. 1997. Т. 31.
22. *Ревина А.А.* Патент РФ № 2322327. Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения. Бюл. № 11. 20.04.2008.
23. *Ревина А.А.* Патент РФ № 2312741. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. Бюл. № 35. 20.12.2007.
24. *Nicolis G., Prigogine I.* Self-Organization in Nonequilibrium Systems / John Wiley & Sons, N.Y. 1977.
25. Структурная самоорганизация в растворах и на границе фаз / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. М: Изд-во “ЛКИ”, 2008.
26. *Grzelczak Marek, Vermant Jan, Furst Eric M. et al.* // www.acsnano.org. ACSNano. 2010. V. 4. № 7. P. 3591.
27. *Ревина А.А., Суворова О.В., Павлов Ю.С., Тытик Д.Л.* Роль процессов самоорганизации при формировании наночасти железа в обратных мицеллах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 1–7.
28. *Ревина А.А.* Адсорбция и окислительные процессы в современной нанотехнологии // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. С. 58–63.
29. *Creighton J. Alan., Eadon Desmond G.* / Ultraviolet-Visible Absorption of the Colloidal Metallic Elements. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87(24). P. 3881–3891.
30. *Xing Chen, Quan Cai, Jing Zhang, Zhongjun Chen, Wei Wang, Ziyu Wu, Zhonghua Wu.* Synthesis and growth of germanium oxide nanoparticles in AOT reversed micelle // Materias Letters. 2007. V. 61. P. 535–537.
31. *Liu Jun, Liang Changhao, Tian Zhenfei, Zang Shuyuan, Shao Guosheng.* Spontaneous Growth and Chemical Reduction Ability of Ge Nanoparticles // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1741. <https://doi.org/10.1038/srep01741>
32. *Prabakar S., Shiohara A., Yanada S., Fujioka K., Yamamoto K., Tilley R.D.* Size controlled Synthesis of germanium nanoparticles by hydride reducing agents and their biological applications // Chemistry of Materials, 2010. V. 22. № 2. P. 482–486.
33. *Tsivadze A. Yu., Revina A.A.* The Self-Assembly of Metal Nanoparticles in Reverse Micellar Solutions XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Saint Petersburg, Russia, 2019).
34. *Revina A.A.* Properties of Water in Reverse Micelles // Physics of Wave Phenomena. 2020. V. 28. № 2. P. 176–181.
35. *Кузнецов М.А., Ревина А.А., Павлов Ю.С., Чекмарев А.М.* Влияние дозы облучения на формирование и физико-химические свойства наночастиц германия // X Конф. молодых ученых ИФХЭ РАН “ФИЗИКО-

- ХИМИЯ-2015”, Тезисы ИФХЭ РАН, Москва, 2015. С. 105–106.
36. *Shirahata Naoto, Hirakava Daigo, Masuda Yoshitake, and Sakka Yoshio.* Size-Dependent Color Tuning of Efficiently Luminescent Germanium Nanoparticles // ACS Publications. Doi. Org. Langmuir. <https://doi.org/10.1021/1a303482s>
37. *Zacharias M., Fauchet P.M.* // Appl. Phys. Letter. 1997. V. 71(3). P. 380–382.
38. *Carolan Darrgh, Doyle Hugh.* Size Controlled Synthesis of Germanium nanocrystals: Effect of Ge Precursor and Hybride Reducig Agent // J. Nanomaterials. 2015. Article ID 506056. 9 p. <https://dx.doi.org//506056> <https://doi.org/10.1155/2015>
39. *Wilcoxon J.P., Provencio P.P., Samara G.E.* Synthesis and optical properties of colloidal germanium nanocrystals. Physical Review B. 2001. V. 64. № 3. Article ID 035417.
40. *Carolan D., Doyle H.* Germanium nanocrystals as luminescent probes for rapid sensitive and label-free detection of Fe³⁺ ions. Nanoscale. 2015. V. 7. № 12. P. 5488–5494.