

Abbasov Vaqif Məhərrəm oğlu

**NANOKİMYAYA
GİRİŞ**

BAKI – «ELM» – 2007

541.1
A13

Elmi redaktor:

**kimya elmləri namizədi
Vəliyev Famil**

Texniki redaktor:

Ağamaliyev Zaur Zabil oğlu

Abbasov V.M.

Nanokimyaya giriş.

**Bakı, 2007. 132 səh.
ISBN 5-8066-1773-4**

20666228

Nanokimya və nanotexnologiya elmin və sənayenin ən perspektivli sahələridir və hazırda bu sahələrə böyük maliyyə vəsaiti ayrılır və ildən-ildən bu sahədə çalışan alimlərin sayı sürətlə artır. Bu sahələri gücləndirmək üçün dünyanın aparıcı universitetlərində yüksək səviyyəli kadrlar hazırlanmasına ciddi diqqət yetirilir.

Təqdim olunan kitab universitetlərin kimya, kimya-texnologiya fakültələrinin tələbələri, magistraturada təhsil alan tələbələr, aspirantlar, tədqiqatçı alimlər üçün nəzərdə tutulmuşdur.

1701000000
655(07) – 2007

© Abbasov V.M.



*Kitab AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda
rizoqraf üsulu ilə çap olunmuşdur*

NANOKİMYAYA GİRİŞ

ÖN SÖZ

Dünyanın ən məşhur alimləri nanotexnologiyanın inkişafını XXI əsrin ən perspektivli istiqaməti hesab edirlər. Nanotexnologiya XXI əsrdə fizika və kimyanın bir sıra istiqamətlərinin tədricən və on illiklər ərzində inkişafı və qovuşması nəticəsində yaranmışdır.

Yeni elmin imkanlarını qiymətləndirən və bu istiqamətdə uzun müddətli inkişaf strategiyasını işləyib hazırlayan ilk ölkə Amerika Birləşmiş Ştatlarıdır (ABŞ). ABŞ 2000-ci ildə Milli Nanotexnoloji Təşəbbüs – geniş elmi-texniki proqram haqqında məlumat verdi.

Nanokimya sahəsində çoxlu miqdarda orijinal elmi məqalələr çap olunmuşdur. Lakin, azərbaycan dilində ümumiləşdirici elmi və xüsusəndə tədris ədəbiyyatı praktiki olaraq yoxdur. Bu, onunla izah oluna bilər ki, nanokimya yeni sahədir və həll olunan problemlər dəqiqləşdirilməmişdir, tədqiqat metodları və obyektləri müəyyən edilməmişdir.

Digər səbəb odur ki, nanokimyanın sürətli, praktiki olaraq eksponensial inkişafı qeyri-adi hadisələri müşahidə etməyə imkan verir ki, bu hadisələr ənənəvi təsəvvürlərə sığışmır. Yeni faktlar onları dərk etmək və başa düşmək üçün zaman tələb edir.

Hazırda dünyanın aparıcı dövlətlərində nanotexnologiyalar üzrə elmi proqramlara çox böyük miqdarda vəsait ayrılır. Beləki, 2004-cü ildə bu proqramlar üzrə ABŞ 4 milyard, Yaponiya 2,5 milyard, Qərbi Avropa 1,5 milyard ABŞ dolları

ayırmışdı.

Tədqiqatların dinamikası göstərir ki, nano materialların öyrənilmə intensivliyi artacaqdır. 1993-cü ildə Meksikanın paytaxtı Mexikoda nanostrukturlu materiallar üzrə birinci beynəlxalq konfrans keçirildi. 1995-1999-cu illərdə isə bu materiallar üzrə 50-dən çox beynəlxalq konfrans keçirilmişdir. Yalnız nanokristallik vəziyyətə həsr olunmuş bir neçə beynəlxalq jurnallar çıxmağa başlamışdır.

Fizika, kimya, materialşünaslıq, biologiya, elektron və kompyüter texnikası sahələrindəki biliklərin qovşağında yaranmış nanoelm XXI əsrdə prinsipçə yeni texnologiyaların və istehsalatların yaranmasına gətirib çıxarmalıdır.

GİRİŞ

Son illər kimyada “adi” şəraitlərdə (300 K-ə yaxın temperaturalar, normal qatılıqlar və atmosfer təzyiqi) tədqiqatlardan daha sərt şəraitlərdə sintezə keçid baş verir. Bunlara olduqca yüksək enerjilərdə və olduqca aşağı temperaturalarda, olduqca yüksək təzyiqlərdə və olduqca yüksək vakuumda, olduqca az qatılıqlarda və olduqca kiçik və ya kiçik miqyaslı hissəciklərin iştirakı ilə aparılan kimyəvi çevrilmələr aiddir.

“Nano kimya” termini XX əsrin 90-cı illərinin sonlarında elmi ədəbiyyatlarda işlənməyə başlanmışdır. Hər bir elmi istiqamət kimi nano kimyanın öz predmeti, obyektləri və tədqiqat üsulları var.

Fizikada, kimyada və biologiyada nanoölçülü hissəciklərin öyrənilməsinin müasir meyilləri təsdiq etməyə imkan verir ki, XXI əsrin elmi və texnologiyası nanoölçülü, anqstrem xarakterli ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) olacaqdır.

Kimyaçıların nanohissəciklərə maraqları bir sıra səbəblərdən irəli gəlir. Başlıcası odur ki, dövri sistemin müxtəlif elementlərinin nanohissəciklərinin tədqiqi kimyada yeni hadisələri aşkar edir ki, onları məlum qanunauyğunluqlar əsasında təsvir etmək olmur. Ölçüləri 1 nm-dən az olan hissəciklər xüsusi diqqət tələb edir. Bu, onunla əlaqədardır ki, belə hissəciklər, məsələn, ona yaxın atoma malik metal hissəciyi həcmə malik olmur və belə hissəciklər də yüksək kimyəvi aktivliyə malik olur. Eyni zamanda məlumdur ki,

hissəciklərə bir atom və ya malekul daxil etməklə onların kimyavi xassələrini və aktivliyini dəyişmək olar.

Hissəciklərin ölçülərinin və ya hissəcikdə atomlarının sayının fiziki-kimyəvi xassələrə və reaksiya qabiliyyətinə təsirinin xüsusiyyətinin öyrənilməsi müasir kimyanın fundamental problemlərindən biridir.

Hazırda nanokimyada eksperimental materialların toplanması, onun nəzəri interpretasiya prosesi gedir. Bir neçə vahidlərdən və ya onlarla atomdan ibarət olan hissəciklərin qeyri-adi kimyəvi xassələri özündə minlərlə və milyonlarla atomu birləşdirən sistemlər üçün inkişaf etmiş təsəvvürlərin ciddi modifikasiya olunmasını tələb edir. Oxuculara təqdim olunan bu kitab qeyd olunan modifikasiya üçün başlanğıc ola bilər.

1. NANOKİMYANIN BƏZİ TERMİNLƏRİ VƏ ANLAYIŞLARI

Nano kimya sürətli inkişaf dövründədir. Odur ki, öyrənilməsi zamanı anlayışlar və terminlərə aid suallar meydana çıxır. “Klaster”, “nano hissəcik” və “kvant nöqtəsi” terminləri arasında dəqiq fərqlər hələ müəyyənləşdirilməmişdir. “Klaster” termini çox vaxt az sayda atomlara malik hissəciklər üçün, “nano hissəcik” termini atomların daha böyük aqreqatları üçün istifadə olunur, metalların və karbonun xassələrini təsvir etmək üçün geniş istifadə edilir. “Kvant nöqtəsi” termini altında adətən elə yarımkeçirici hissəcikləri başa düşülür ki, yük daşıyıcıların kvant məhdudiyətləri onların xassələrinə təsir edir.

Cədvəl 1-də müxtəlif müəlliflərin nano hissəciklərə aid bölgüləri verilir. Təsnifatlar hissəciklərin ölçülərinə, hissəcikdə atomların sayına, səth atomlarının həcm atomlarına nisbətində əsaslanır.

Cədvəl 1. Hissəciklərin ölçülərə görə təsnifatı

a			
I oblast Molekulyar klaster	II oblast Berk cismlərin klasterləri	III oblast Mikrokristallar	IV oblast Kompakt maddə- lərin hissəcikləri
$N \leq 10$	$10^2 \leq N \leq 10^3$	$10^3 \leq N \leq 10^4$	$N > 10^5$
Səth və həcm fərqli deyil	Səth / həcm nisbəti ≈ 1	Səth / həcm nisbəti < 1	Səth / həcm nisbəti $\ll 1$

b						
Kimya	Nano hissəciklər				Berk cismlərin fizikası	
atom	$N=10$	$N=10^2$	$N=10^3$	$N=10^4$	$N=10^6$	Kompleks madde

c		
Olduqca kiçik klasterlər	Kiçik klasterlər	Böyük klasterlər
$2 < N \leq 20$	$20 < N \leq 500$	$500 < N \leq 10^7$
$2R \leq 1,1 \text{ nm}$	$1,1 \text{ nm} \leq 2R \leq 3,3 \text{ nm}$	$3,3 \text{ nm} \leq 2R \leq 100 \text{ nm}$
Ssəth və həcm tutumları fərqli deyil	$0,9 \geq N_s / N_u \geq 0,5$	$0,5 \geq N_s / N_u$

d							
Atomlar kimyası	Nano kimya					Berk cismlər kimyası	
	Hissəcikdə atomların sayı						
tək atomlar	10	10^2	10^3	10^4	10^6	kompakt maddələr	
Hissəciklərin diametri, nm	1	2	3	5	7	10	>100

Cədvəl 1a-da verilmiş təsnifat 1986-cı ildə U.Kreybiq tərəfindən təklif olunmuşdur.

Qeyd etmək lazımdır ki, 1 b-də ayrılmış kimya sahəsi faktiki olaraq ölçüləri 1 nm-dən kiçik olan hissəciklərə aiddir. 1 c-də verilmiş təsnifat 1999-cu ildə N.Takeo tərəfindən, 1d-

də verilən təsnifat isə 2003-cü ildə Q.B.Sergeyev və V.E.Boçenkov tərəfindən irəli sürülmüşdür.

Metalların nanohissəcikləri və klasterləri kondensləşən fazanın əhəmiyyətli vəziyyətidir. Belə sistemlər çoxlu xüsusiyyətlərə və əvvəllər müşahidə olunmamış yeni kimyəvi və fiziki xassələrə malikdirlər. Nanohissəciklər dəyişə bilən xassələr toplusuna malikdirlər və bu dəyişkənlik nanohissəciklərin ölçülərindən asılı olur. Beləliklə, belə hesab etmək olar ki, nanohissəciklər ölçüləri 1-dən 10 nm-ə qədər olan və bir və ya bir neçə elementin atomlarından ibarət hissəciklərdir. Ehtimal etmək olar ki, nanohissəciklər sərbəst formalı və strukturlu sıx yığılmış Xüsusiləşmiş nanohissəciklərin. Xüsusiləşmiş nanohissəciklərin müxtəlif xassələrinin öyrənilməsi nanoelmin istiqamətlərindən birini təşkil edir. Digər istiqamət nanohissəciklərdən formalaşmış strukturların daxilində atomların yerləşməsinin öyrənilməsi ilə əlaqədardır. Nanostrukturların ayrı-ayrı hissələrinin nisbi stabilliyi kinetik və termodinamik faktorlardan asılıdır.

Nanoobyektlər bir qayda olaraq çox hissəcikli sistemlərdir və burada da çoxlu sayda terminlərlə rastlaşırıq: "nano kristal", "nanofaza", "nanosistem", "nanostruktur", "nanokompozitlər" və s. Qeyd olunan obyektlərin hamısının əsasını fərdi, təcrid olunmuş nanohissəciklər təşkil edir. Məsələn, nanostruktur müəyyən ölçülü, funksional əlaqələrə malik nanohissəciklərin toplusu kimi hesab etmək olar. Məhdud həcmə malik olan belə sistemlərə onların digər maddələrlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində nanoreaktor kimi

baxmaq olar. Nanokompozitlər elə obyektlərdir ki, onlarda nanohissəciklər birlikdə makroskopik nümunədə yerləşmişdir və bu nümunədə hissəciklər arası qarşılıqlı təsir güclü olur. Hər bir növ qarşılıqlı təsir üçün bilmək lazımdır ki, obyektin ölçülərindən asılı olaraq materialın xassələri necə dəyişir. Qeyd etmək lazımdır ki, hissəciklərin ölçüləri kiçildikcə faza anlayışı az ifadə olunur: maddənin heterogen və homogen fazaları, amorf və kristallik vəziyyətlər arasındakı sərhədləri təyin etmək çətinləşir.

“**Tərkib-xassələr**”, “**struktur-funksiyalar**” anlayışını özündə saxlayan adi kimyəvi təsəvvürlər hazırda “**ölçü**” və “**özünü təşkil**” anlayışları ilə tamamlanır. Bu, yeni faktların və qanunauyğunluqların müşahidə olunması səbəbindən baş verir. Bununla belə, nanokimyənin inkişafında uğurlara baxmayaraq, hələlik xassələrin hissəciklərin ölçüsündən asılılığına aid suala cavab vermək mümkün deyil.

Metalların ölçüləri 10 nm-dən az olan nano hissəcikləri izafi enerjiyə və yüksək kimyəvi aktivliyə malik sistemlərdir. Ölçüsü 1 nm-ə yaxın olan hissəciklər praktiki olaraq aktivləşmə enerjisi olmadan qareqasiya prosesinə girir ki, bu da metalların nano hissəciklərinin yaranmasına səbəb olur, digər kimyəvi maddələrlə reaksiya zamanı yeni xassəli maddələrin alınmasına gətirib çıxarır.

Belə obyektlərdə izafi enerjinin toplanması ilk növbədə səthdəki və səthə yaxın atomların əlaqələrinin kompensasiya olunmaması ilə müəyyən olunur və bu da qeyri-adi səth hadisələrinin və reaksiyalarının yaranmasının səbəbi ola bilər.

Atomlardan nanohissəciklərin yaranması iki proses ilə müşayiət olunur: müxtəlif ölçülü metallik nüvələrin formalaşması və hissəciklər arasında qarşılıqlı təsir. Məhz bu təsir həmin hissəciklərdən nanostrukturunu yaradan ansambların yaranmasına səbəb olur.

Praktiki olaraq nanohissəciklərin sintez üsullarından hamısı onların qeyri tarazlıq metastabil vəziyyətdə alınmasına gətirib çıxarır. Bir tərəfdən bu, onların öyrənilməsini və stabil qurğular yaradılması üçün nanotexnologiyada istifadəsini çətinləşdirir. Digər tərəfdən sistemin qeyri tarazlığı qeyri-adi və çətin proqnozlaşdırılan yeni kimyəvi çevrilmələri həyata keçirməyə imkan verir. Hissəciklərin ölçüləri və onların onların reaksiya qabiliyyətləri arasında əlaqənin müəyyən edilməsi nanokimyayın ən əhəmiyyətli problemlərindən biridir. Metalların nanohissəcikləri üçün iki tip ölçü effekti fərqləndirmək qəbul edilmişdir. Birinci ölçü effekti məxsusi və ya daxili ölçüdür, hissəciklərin səthinin, həcmnin və kimyəvi xassələrinin dəyişməsində özünü göstərir. İkinci ölçü effekti xarici ölçü effekti adlanır, qüvvələrin xarici təsirinə ölçüdən asılı olan cavabdır və daxili effektdən asılı deyil.

Spesifik ölçü effektləri kiçik hissəciklərdə özünü daha aydın göstərir və nanokimya üçün xüsusilə xarakterikdir. Belə ki, nanohissəciklərdə xassələrin ölçülərdən asılılığına qeyri-müntəzəmlik üstünlük təşkil edir.

Nanohissəciklərdə atomların əksər hissəsi səthdə yerləşir və hissəciklərin ölçüləri kiçildikcə onların səthdəki miqdarı artır. Uyğun olaraq sistemin enerjisinin

formalaşmasında səth atomlarının rolu artır. Buradan da bir sıra termodinamiki nəticələr yaranır. Məsələn, nanohissəciciyin erimə temperaturunun ölçüdən asılılığı reaksiya qabiliyyətinə təsir edən ölçülərlə hissəciklərin polimorf çevrilmə temperaturları, həll olmanın artması, kimyəvi tarazlığın yerdəyişməsi kimi xassələri əlaqədardır.

Müəyyən edilmişdir ki, metalın nanokristalının ölçüsünün dəyişməsi metal-qeyrimetal keçidini idarə edir. Bu hadisə hissəciklərin ölçüləri 1-2 nm-dən az olmadıqı hallarda baş verir. Hissəciklərin aktivliyinə atomların arasındakı məsafə də təsir edir.

Bir qayda olaraq metalların nanohissəciklərinin yüksək aktivliyi ona gətirib çıxarır ki, onların sərbəst halda, ətraf mühit ilə qarşılıqlı təsir olmadan mövcudluğu yalnız vakuumda mümkündür.

Nanohissəciklər maye fazada və ya bərk cisimlərin səthində alınarkən başqa mənzərə müşahidə olunur. Maye fazada metallik nüvə atomlarından müxtəlif ölçülü hissəciklərin formalaşması onların ətraf mühit ilə qarşılıqlı təsiri ilə müşayət olunur. Bu iki prosesin rəqabəti çoxlu faktorlardan asılıdır. Metal atomlarının fiziki-kimyəvi xassələri, mühitin liqandlarının reaksiya qabiliyyəti və stabilizasiya xassələri ilə yanaşı temperatur və reagentlərin nisbəti də əhəmiyyət kəsb edir. Metal atomlarının və metal klasterlərinin bərk səth ilə qarşılıqlı təsiri kifayət qədər mürəkkəb hadisədir. Prosesin xassələrindən və çökdürülən hissəciklərin enerjisindən asılıdır.

2. NANOHISSƏCIKLƏRİN ALINMA ÜSULLARI HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT

Nanoölçülü hissəciklərin formalaşmasının ən ümumi kinetik qanunauyğunluğu kristalın fazanın yaranmasının böyük sürəti ilə onun inkişafının zəif sürətinin əlaqəli olmasıdır. Məhz nanohissəciklərin sintezinin bu xüsusiyyəti onun həyata keçirilməsinin texnoloji yolunu müəyyən edir. Nanohissəciklərin alınması üsullarının diaqnozu olduqca genişdir. Hazırda bu hissəciklərin alınmasına iki əsas yanaşma (üsul) formalaşmışdır: kondensləşmə və dispersləşdirici:

Kondensləşmə üsulları faza çevrilmələri zamanı ayrı-ayrı atomlardan nanohissəciklərin “yığılması”-nın müxtəlif yolları ilə əlaqədardır. Dispersləşdirici üsullar iri hissəciklərin nanoölçülərə malik hissəciklərə xırdalanması ilə əlaqədardır.

Kondensləşmə üsulları müxtəlif texnoloji tərtibata malikdir. Son illər onlar geniş yayılmışdır və onların sonrakı təkmilləşməsi davam edir. Bu üsullar öz növbəsində çox vaxt fiziki və kimyəvi olmaqla iki qrupa bölünür. Sonuncu halda kimyəvi çevrilmələr gətirdiyi şəraitdə nanohissəciklərin alınmasının fiziki üsullarının nəzərdə tutulur. Başqa sözlə, kimyəvi üsullarda formalaşan hissəciklərin əsas yaradıcısı kimyəvi çevrilmələrdir, amma, yeni fazanın yaranması mütləq olaraq faza keçidi ilə (fiziki proses) əlaqədardır. Odur ki, hər iki üsul elm kimi fiziki kimyanın prinsiplərini özündə birləşdirir.

Nanohissəciklərin alınma prosesi adətən ətraf mühitin tarazlıqda olmayan şəraitlərdə gedir (mayədə, qazda, plazmada). Belə fiziki-kimyəvi sistemləri öyrənmək üçün **açıq sistemlər** terminindən istifadə olunur. Başqa sözlə, ətraf mühit ilə enerji, maddə və məlumat mübadiləsi aparan sistem başa düşülür. Onlar “davamsızlıq-davamlılıq-davamsızlıq...” prinsipi üzrə inkişaf edir. Onlarda baş verən substansiyaların örtülməsi prosesləri dönməz və tarazlıqda olmayandır.

Nanohissəciklərin hazırlanması mərhələsində aralıq məhsullar multistabil xassələrə malik olurlar, başqa sözlə, birgə mövcud olan ayrı-ayrı stabil vəziyyətlərin xassələrin məcmusuna malik olurlar. əgər bu vəziyyətlər öz xassələrinə görə kəskin fərqlənərsə, onda bu, nanohissəciklərin və ya nano materialların strukturunun təkamülünə ehtimallıq gətirir. Nəticədə nano materialın strukturunun təkamülünü yalnız determinasiya olunmuş qanunlarla təsvir etmək mümkün olmur. Multistabillik səbəbindən əksər hallarda sistemin son vəziyyətlərini dəqiq təkrar etmək olmur. Lakin, ayrı-ayrı aralıq stabillik vəziyyətləri kifayət qədər yaxın ola bilir və bu da nanomaterialların təkrar olunan texnologiyalarının yaradılmasına və təkrarlanan keyfiyyət parametrlərinə malik nanomaterialların alınmasına imkan verir.

Davamsız vəziyyətdə sistem (toz hissəcikləri) hətta ən kiçik xarici həyəcanlanmalara və daxili fluktasiyaya çox həssas olurlar. Sistemi daha çox tənzimlənən etmək üçün ona daxili (sistemin özündə olan) və xarici (ətraf mühitdən təsir edən) idarəedici təsirlərlə təsir etmək olar (idarəedici

parametrlər).

Daxili idarəetmə təsiri rolunu ilkin strukturun elementlərinin xarakteristikaları (xassələri) və ya texnoloji prosesin əvvəlki mərhələlərində yaranmış strukturların xassələri (məsələn, kristall qəfəsin morfoloqiyası, elektron vəziyyəti, sıxlıq, istilik tutumu və s.) oynaya bilər.

Xarici idarəedici təsirlər kimyəvi, mexaniki, istilik, elektromaqnit və s. təsirlər ola bilər. Məsələn, müntəzəm strukturlar almaq üçün müxtəlif fiziki sahələr şəklində xətti və qeyri-xətti dalğa təsirləri həyata keçirilir (akustik, elektromaqnit, zərbə və s.). Nanohissəciklərin alınması üçün bu və ya digər texnoloji üsulun seçilməsinin çətinliyi sistemə nanomaterialın lazımi strukturunu və xassələrini təmin etməyə imkan verən təsir şəraitlərinin tapılmasıdır. Bununla yanaşı ele şəraitin tapılması da inkar olunmur ki, həmin şəraitdə nanohissəciklər sistemi özü-özünü təşkil etmə hesabına arzu olunan struktur yaranır.

Alınan nano materiala enerjinin verilməsi enerjinin akkumuliyasiyası və ya səpələnməsini üçün uyğun strukturların yaranması ilə müşayiət olunur. Əgər nano strukturun yaranma müddəti relaksasiya müddətindən azdırsa, onda sistem enerjinin bir hissəsini öz daxilində subseviyyədə (nanohissəciklərlə müqayisədə böyük miqyas səviyyəsində) struktur defektləri əmələ gətirmək üçün akkumuliyasiya etmək məcburiyyətində olur. Alınma prosesində nanohissəciklər cəhd edirlər ki, daxili enerjilər yeni səthlər şəklində akkumuliyasiya olsunlar. Yeni səthlərin

yaradılması nanostrukturların saxlanması kömək edir.

Bununla birlikdə tozun nanohissəcikləri bu enerjini ətraf mühit ilə və onu əhatə edən qonşu hissəciklərlə qarşılıqlı təsir hesabına azaltmağa cəhd edir. Bu qarşılıqlı təsir hissəciklərin aqreqasiya və onların kristallik quruluşlarının dəyişməsi hesabına enerjinin səpələnməsinə səbəb olur. Aqreqatda hissəciklər Van-der-Vaals qüvvələri, maye fazada olduqda səthi gərilmə, elektrostatik, bərk cisim (kristallik) körpülərinin bərkidici təsiri, üzvi və qeyri-üzvi maddələrin adgeziya təsiri hesabına qala bilər. Beləliklə, aqreqasiya prosesləri alınan nanomaterialların strukturu və xassələrinə əsaslı təsir edir.

Ətraf mühit ilə nanohissəciklərin aktiv qarşılıqlı təsiri nanohissəciklərin kimyəvi tərkibinin və xassələrinin arzuolunmaz dəyişməsinə səbəb ola bilər. Hissəciklərin aqreqasiyasını tam aradan qaldırmaq mümkün olmadığından nanohissəciklərin alınması prosesləri çox vaxt təsirsiz qazlar və mayələr mühitində və ya vakuumda aparılır.

Hissəciklərin aqreqasiyasına bərk nanohissəciklərin səthinin xassələrini dəyişən maddələr böyük təsir göstərir. Məsələn, onlara üzvi və qeyri-üzvi təbiətli səthi-aktiv maddələr (SAM) aiddir. Onlar nanomaterial ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda hissəciklərin səth enerjisini azaldır ki, bu da nanohissəciklərin ətraf mühit ilə arzu olunmayan qarşılıqlı təsirini azaldır. Nəticədə hissəciklərin sonrakı inkişafı ləngiyir və möhkəm bərk cisimli körpülərə malik iri aqreqatların əmələ gəlməsi çətinləşir.

Bir sıra hallarda nanohissəciklərin üzərinə müxtəlif

266628
polimerlərin nazik örtüyü çəkilməklə onlar aqreqasiya prosesindən qorunur. Nanohissəciklər üzərində mühafizə polimer örtüyü kapilyar qüvvələri (Van-der-Vaals qüvvələri), dipol qarşılıqlı təsir kimi fiziki proseslər hesabına və ya zəif hidrogen əlaqələri, ya da kimyəvi absorpsiya hesabına qala bilir.

Nanomaterialların alınmasının kimyəvi üsulları az miqdarda modifikasiya əlavələrinin hissəciklərə daxil edilməsi üçün istifadə olunur. Prosesin yüksək qeyri-tarazlığı əlavələrin hissəciklərin həcmində bircinsli paylanmasına kömək edir və onların ayrıca faza kimi ayrılmasına mane olur.

Kobud dispers hissəciklərin nanoölçülü hissəciklərə qədər mexaniki xırdalanması üsulları hələlik məhdud tətbiqə malikdir. Hazırda dalğa və impulsu güc təsiri ilə bərk cismlərin dispersləşdirilməsi, həmçinin nanohissəciklərin mexanokimyəvi sintezi intensiv inkişaf edir.

3. NANOHISSƏCIKLƏRİN QAZ FAZADA ALINMASI

3.1. Nanohissəciklərin qaz fazada çökdürülməsi

Qaz fazada əsasən aşağıdakı proseslər aparılır:

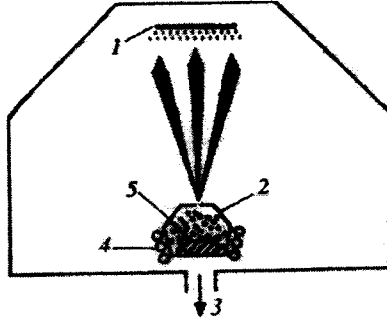
- buxarlanma-kondensləşmə (elektrik qövsündə və plazmada buxarlanma);
- çökdürmə;
- topokimyəvi reaksiyalar (reduksiya, oksidləşmə, bərk faza hissəciklərinin parçalanması).

Qaz fazada nanotozların alınması texnologiyasının əsas fazaları aşağıdakılardır:

- qaz halında ilkin maddələrin alınması;
- çökdürmə (kondensləşmə, qazların qarışması);
- bərk fazanın qazdan ayrılması (filtirləmə, mərkəzdənqaçma çökdürməsi, elektroçökdürmə);
- dezaqreqasiya.

“Buxarlanma-kondensləşmə” prosesində maye və ya bərk maddələr aşğı təzyiqli təsirsiz qaz atmosferində buxarlandırılır, sonra soyuducu mühitdə və ya soyuducu qurğularda kondensləşdirilir (şəkil 3.1).

Bu üsul ölçüləri 2-dən bir neçə yüz nanometre qədər olan hissəciklər almağa imkan verir. Ölçüləri 20 nm-dən az olan nanohissəciklər adətən sferik formaya malik olur, daha iri hissəciklərdə tillər əmələ gələ bilər.



Şəkil 3.1. “Buxarlandırma-kondensləşdirmə” prosesində nanotozların alınması sxemi

Adətən buxarlanan maddə (5) qızdırıcısı (4) və diafraqması olan qızdırıcı kameraya (2) yerləşdirilir və hissəciklər həmin diafraqmadan vakuüm fəzasına (təzyiq 0,10-0,01 Pa) düşür və bu fəzada molekulyar dəstələr əmələ gəlir. Hissəciklər praktiki olaraq düz xətt üzrə hərəkət edir və soyudulan altlıqda (1) kondensləşir. Aparatdan qazın sorulması klapan (3) vasitəsi ilə həyata keçirilir.

Maddənin buxarlanmasını ehtiva rejimində aparmaq olar ki, diafraqma fazasında hissəciklər arasında toqquşmalar olmasın. Onda hissəciklərin sərbəst qaçışı $\lambda_h \geq d_d$ (d_d – diafraqmanın diametri) olur. Hissəciklərin dəstəsinin qızdırıcı kameradan axını effuzion olacaqdır; dəstənin intensivliyi J , hissəcik l ($\text{sm}^2 \cdot \text{s}$), mənbədən r məsafədə:

$$J = 1,12 \cdot 10^{22} \frac{\pi d_d P}{4r^2 \sqrt{MT}} \cos \theta$$

P – təzyiq; M – molekulyar kütləsi; T – istilik mənbəyinin

temperaturu; θ -döstənin istiqaməti ilə keçidin müstəvisinə normal arasındakı bucaq.

Döstənin intensivliyi $\sim 1/r^2$ olur, başqa sözlə səpələnən hissəciklərin fəzada paylanması nöqtəvari mənbədə olduğuna yaxın olur. Başqa sözlə, vakuumda həndəsi optikanın qanunları ilə yayılır.

Buxarlanan hissəciklərin effuziyalı axını zamanı alınan dəstələr aşağı intensivliyə malik olurlar:

$J = 10^{12} \div 10^{14}$ hissəcik $/(sm^2 \cdot s)$. Mənbənin temperaturu molekulyar dəstənin tələb olunan intensivliyindən və buxarlanan material üzərindəki tarazlıq təsirindən asılı olaraq seçilir. O, maddənin ərimə temperaturundan yuxarı və ya aşağı ola bilər.

Qeyd etmək lazımdır ki, bəzi maddələr (məsələn, Sn və Ge) həm ayrı-ayrı atomlar, həm də kiçik klasterlər şəklində buxarlanır.

İlkin materialı buxarlandırmaq üçün enerji müxtəlif üsullarla verilir: termiki qızdırma, yüksək tezlikli qızdırma vasitəsi ilə, lazer şüaları ilə, elektrik keçirici materiallardan birbaşa cərəyan verməklə.

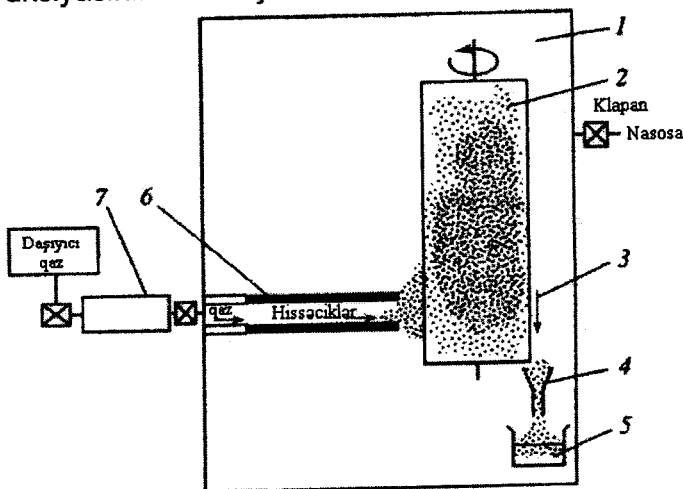
Molekulyar dəstələr üsulunun əsas üstünlüyü odur ki, dəstənin intensivliyini kifayət qədər dəqiq tənzimləmək olur və hissəciklərin kondensləşmə zonasına verilmə sürətini idarə etmək olur.

Az intensivlikli molekulyar dəstələr üsulu çox vaxt kimyəvi çökdürmə üsulu ilə kombine olunmuş halda istifadə olunur. Çökdürmə aparatın soyuq səthi yaxınlığında və ya bir

başə aparatın soyuq səthində, nəzərdə saxlanılan temperaturda və aşağı təzyiqdə aparılır ki, hissəciklərin toqquşma ehtimalı az olsun.

Nanohissəciklərin qaz fazada alınması üçün buxarlandırılan materialın verilməsi və qızdırılması üsulu ilə, qaz mühitinin tərkibi ilə, kondensləşmə proseslərinin həyata keçirilməsi üsulu ilə və alınan tozun götürülməsi üsulu ilə fərqlənən qurğular istifadə edilir.

Metallik nanotozların qaz fazada sintezi üçün aparatın konstruksiyasının sxemi şəkil 3.2-də verilir.



Şəkil 3.2. Metallik nanotozların qaz fazada sintezi üçün aparatın sxemi

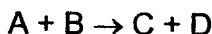
1 – işçi kamera; 2 – soyudulan baraban; 3 – skrebok; 4 – qif; 5 – toz üçün qəbuledici tutum; 6 – qızdırılan boruvari reaktor; 7 – ilkin materialı və daşıyıcı qazın tənzimləyici verilmə qurğusu.

Boruvəri reaktorda buxarlanan material daşıyıcı qaz ilə qarışır və qaz halına keçir. Alınan klasterlər və ya nanohissəciklər axını reaktordan işçi kameraya daxil olur ki, arada 1-50 Pa təzyiq yaradılır. Nanohissəciklərin kondensləşməsi və onların toz halında çökdürülməsi soyudulan, fırlanan silindrik barabanın səthində baş verir. Skrebkanın köməyi ilə toz barabanın səthindən kənarlaşdırılır, sonra o, qıf vasitəsi ilə qəbuledici tutuma verilir və oradan da sonrakı emala göndərilir.

Qaz fazada kimyəvi reaksiyalar üsulu ilə nanomateriallərin sintezi asan uçucu maddələrin buxarları atmosferində gedən kimyəvi çevrilmələr hesabına baş verir. Qaz fazalı kimyəvi reaksiyaları iki qrupa bölmək olar: bir reagent iştirakı ilə gedən parçalanma reaksiyaları:



iki və daha artıq reagentlər arasında gedən reaksiyalar:



Brinci tip kimyəvi reaksiyaların getməsi üçün lazımi şərt son məhsulun bütün elementləri özündə saxlayan reagentin olmasıdır. Odur ki, ikinci tip qaz fazada reaksiya daha geniş yayılmışdır.

Qaz fazada kimyəvi reaksiyaları apararkən ilkin maddələr asan uçucu olmalıdır. İlkin reagentlər kimi hallogenidlər (xüsusən metalların xloridləri), metalların oksixloridləri MeO_nCl_m , alkooksidləri $Me(OR)_n$, alkil birləşmələri $Me(R)_n$, metal buxarları və s. istifadə olunur. Bu üsul ilə borun, qaz qurumun, metalların, ərintilərin, nitridlərin,

karbidlərin, silisidlərin, sulfidlərin və digər birləşmələrin nanometallarını almaq olar.

Qaz fazada nanomaterialların alınma üsulunda alınan məhsulların xassələrinə əsaslı dərəcədə reaktorun konstruksiyaları, reagentlərin qızdırılma üsulları prosesin gedişində temperatur qradienti və bir sıra başqa faktorlar təsir edir.

Qaz fazalı kimyəvi reaksiyalar adətən müxtəlif tip boruvari axın reaktorlarında aparılır. Reaksiya zonasının xarici qızdırılma ilə təmin olunmuş reaktorlar daha geniş yayılmışdır. Aparatların reaksiya zonasının materialı kimi kvarts birləşmələri, saxsı materiallar və ya gilli torpaq istifadə olunur.

Qaz fazasının toz ilə topokimyəvi qarşılıqlı təsiri onun üzərinə müxtəlif örtüklərin çəkilməsi və modifikasiya üçün əlavələrin daxil edilməsi məqsədi ilə istifadə olunur. Bu zaman prosesin qeyri-bərabərlik dərəcəsini elə tənzimləmək lazımdır ki, bərk faza yalnız hissəciklərin səthində ayrılısın, hissəciklər arası həcmdə yox. Məsələn, topokimyəvi reaksiyalara nitridlərin sintezi üçün oksidlərin azot ilə karbon iştirakı ilə qarşılıqlı təsirini aid etmək olar (karbotermiki sintez). Bu üsul ilə silisium, alüminium, titanın və sirkoniumun nitridləri sintez olunur.

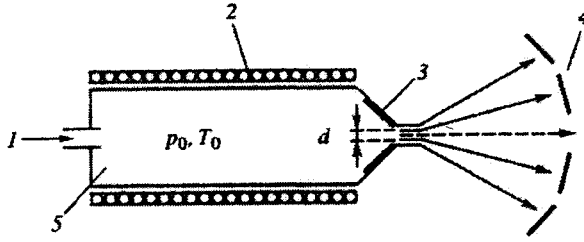
Təsirsiz qazın tərkibi hissəciklərin böyümə sürətinə təsir edir. Ətraf mühitin daha ağır atomları kondensləşən atomlardan enerjini daha intensiv alır və bununla da hissəciklərin böyüməsinə kömək edir. Apartda qazın təzyiqini və qaz mühitinin tərkibini dəyişməklə müxtəlif ölçülü

nanohissəciklər almaq olar. Belə ki, heliumun arqon və ya ksenon ilə əvəz edilməsi alınan nanohissəciklərin ölçülərinin bir neçə dəfə artırır.

Qaz fazada nanotozların alınmasına bərk cism–qaz sərhəddində nisbətən aşağı səthi gərilmənin olması kömək edir. Səthi gərilmənin artması nanohissəciklərin aqreqatlara çevrilərək iriləşməsinə səbəb olur. Eyni zamanda yüksək temperatur diffuziya prosesini sürətləndirir ki, bu da hissəciklərin böyüməsinə və hissəciklər arasında bərk cism körpülərinin yaranmasına səbəb olur. Baxılan üsulun başlıca problemi hissəciklərin qaz axınında qatılığının az olduğu, qazın temperaturunun isə kifayət qədər yüksək olduğu şəraitdə nanohissəciklərin qaz fazadan ayrılmasıdır. Nanohissəcikləri tutmaq üçün xüsusi filtrləyici qurğular (məsələn, metalkeramikfiltr, elektrofiltrlər). Silikon aparatlarda və hidrosilikonlarda bərk hissəciklərin çökdürülməsi, xüsusi qaz sentrifiquraları istifadə olunur.

Hazırda nanohissəciklərin qaz fazada sintezinin qazların səsdən iti sürətlə axınında aparılması üsulu da işlənəməkdədir və bu işlər laboratoriya tədqiqatları səviyyəsindədir.

$J \approx 10^{16} \div 10^{18}$ hissəcik/(sm²·s) intensivliyə malik və effuziya mənbəyinə nəzərən daha aşağı temperaturlu molekulyar dəstələri soplodan səsdən iti sürətli axının köməyi ilə alınabilir (şəkil 3.3).



Şəkil 3.3. Soplodan hissəciklərin səsdən iti sürətlə axma sxemi

Maddənin mənbədən (1) əmələ gələn nisbətən sıx buxarı ləngimə kamerasında (5) termostatlaşdırılır. Ləngimə kamerasında qızdırıcının (2) köməyi ilə P_0 təzyiqi və T_0 temperaturu yaradılır. Termostatlaşdırılmış buxarlar diametri $d \approx 1$ mm olan soplodan (3) vakuuma və ya bufer qaza buraxılır. Nəticədə kiçik fərq bucaqlı genişlənən hissəciklər dəstəsi əmələ gəlir. İsti qaz axınının və ya buxarın istilik enerjisi ləngimə kamerasında səsdən iti axının kinetik enerjisinə transformasiya olunur. Əmələ gələn axın soplodan altlığa (4) doğru hərəkət edir və genişlənir ki, bu da onun soyumasına səbəb olur. Soyuma nəticəsində qaz ifrat doymuş buxara çevrilir ki, onun daxilində də $2 \cdot 10^6$ atoma malik olan klasterlər yarana bilər.

Nanohissəciklərin qaz fazada alınmasının bir üsulu da termiki parçalanma və reduksiyadır.

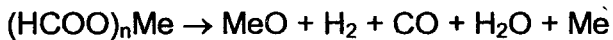
Termiki parçalanma proseslərində adətən mürəkkəb element üzvi və metal üzvi birləşmələr, hidrosidlər, karbonillər, formiatlar, nitratlar, oksalatlar, amidlər və metal

amidləri istifadə olunur. Bu maddələr müəyyən temperaturda sintez olunacaq maddə və qaz faza ayrılması ilə parçalanırlar.

Məsələn, vakuumda və ya təsirsiz qazda 470-530 K temperaturda dəmir, nikel, kobalt, mis formiatlarını piroliz etdikdə hissəciklərin orta ölçüləri 100-300 nm olan dispers metal tozları almaq olur. Alüminium poliamidi ammoniakda 900 K temperaturda parçaladıqda hissəciklərin orta ölçüləri 8 nm olan alüminium nitrid (AlN) nanokristallik tozu alınmışdır.

Keçid elementlərin boridlərini 600-700 K-də borhidridlərin pirolizi ilə almaq olar. Bu temperatur bərk fazada sintezin adi temperaturlarında xeyli azdır.

Formiatların əsas piroliz reaksiyasını aşağıdakı nəticələndirici tənliklə ifadə etmək olar:



Bu halda piroliz zamanı alınan CO və H₂ ilə metal oksidlərinin reduksiyası ikinci kimi baxılır. Cu və Zn-in formiatlarının parçalanması da bu sxem üzrə gedir.

Qeyd etmək lazımdır ki, Cu və Ni-in pirolizində sərbəst metalın çıxımı, Mn və Fe-in formiatlarının pirolizində isə metal oksidlərinin çıxımı üstünlük təşkil edir. Digər metalların formiatları aralıq mövqe tuta bilər: məsələn, kobalt formiatın pirolizi zamanı 50-60 % CoO və 50-40 % Co əmələ gəlir.

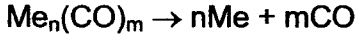
Tədqiqatlar göstərmişdir ki, formiatların parçalanma temperaturları Fe → Ni → Co → Cu sırasında, parçalanma reaksiyasının sürəti isə əks qaydada artır.

Bir çox metalların (Mn, Fe, Cu) oksalatlarının termiki parçalanması aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Oksalatların, formiatların və digər duzların pirolizi hissəciklərin ölçüləri 100 nm-ə yaxın olan tozlar almağa imkan verir.

Karbonillərin 773 K-ə qədər olan temperaturalarda termiki dissosiasiyası yolu ilə

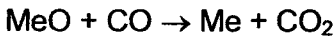


reaksiyası üzrə kristallitlərinin ölçüləri 20 nm-ə qədər olan polimetallik örtük almaq olar.

Üsulun üstünlüyü odur ki, yüksək məhsuldardır və iqtisadi sərfəlidir. Üsulun nöqsanı odur ki, metal tozda kifayət qədər oksidlər qalır və alınan məhsul pirofor olur.

Termiki parçalanmanın xarakterik xüsusiyyəti prosesin müqayisəli dərəcədə yüksək selektiv olmamasıdır, belə ki, reaksiya məhsulu adətən məqsədyönlü məhsulun və digər birləşmələrin qarışığından ibarət olur.

Reduksiya üsulu ilkin oksigenli birləşmələrdən nanomaterialların (daha çox metalların) alınmasında istifadə olunur. Metal oksidlərindən nanomateriallar alarkən hidrogen, karbon monooksid, konvertasiya olunmuş təbii qaz istifadə edilir. Bu proseslərə aşağıdakı reaksiyalar uyğun gəlir:



Nəticədə Fe, W, Ni, Mo, Cu, Co kimi metalların nanotozları alınır. Yüksək dispersiyə malik metal tozlarının alınmasının geniş yayılmış üsulu metal birləşmələrinin (hidroksidlərin, xloridlərin, nitratların, karbonatların) hidrogen

axınında 500 K-dən az temperaturda reduksiyasıdır. Bu üsulun üstünlüyü odur ki, alınan məhsulda əlavə qarışıqların miqdarı az olur və tozun ölçülərə görə paylanması dar intervaldadır.

Sənayedə geniş istifadə olunan metal katalizatorlar adətən məsaməli materiala (slikogel, seolit və s.) uyğun metalın hidroksidlərinin və ya digər birləşmələrinin məhlullarının hopdurulması ilə alınır. Məhlul hopdurulduqdan sonra məsaməli daşıyıcı qurudulur, sonra hidrogen axınında közərdilir ki, metala reduksiya olunsun. Nəticədə daşıyıcının məsamələrində katalitik aktivliyə malik xırda metallik hissəciklər yaranır.

4. NANOHISSƏCİKLƏRİN MAYE FAZADA ALINMASI

Maye fazada nanohissəcikləri alarkən aşağıdakı üsullardan istifadə olunur:

- məhlullarda və ərintilərdə çökdürmə;
- olduqca kritik şəraitlərdə çökdürmə;
- zol-gel üsulu;
- elektrokimyəvi üsul.

Maye mühitlərdə nanohissəciklərin əmələ gəlməsinin ümumi qanuna uyğunluqları bir çox faktorlardan asılıdır: ilkin maddələrin (məhlulun, ərintinin) tərkibi və xassələrindən; baxılan sistemin fazalarının tarazlıq diaqramının xarakterindən; məhlulu və ya ərintini ifrat doymamısını yaratma üsulu; istifadə olunan avadanlıq və onun iş rejimləri.

Bərk fazanın çökdürülməsi müxtəlif üsullarla aparıla bilər:

- məhlulları və ərintiləri soyutmaqla;
- məhluldan həlledicinin bir qismini kənarlaşdırmaqla, məsələn, turşu qarşığını su ilə durulaşdırmaqla;
- sistemə hər hansı maddəni (çökdürücünü) əlavə etməklə (məhsulun həlledicidə həll olmasını azaldan maddə);
- məhsula münasibətdə ilkin məhlul doymuş hala gəlməsinə səbəb olan kimyəvi reaksiya nəticəsində.

Əksər nanohissəciklərin istehsalında sonuncu iki üsul daha geniş istifadə olunur.

Nanotozların sulu və su olmayan məhlullarda çökdürmə ilə alınması texnologiyasının əsas fazaları aşağıdakılardır:

- məhlulların alınması;
- ifrat doymuş məhlullarda çökdürmə;
- maye fazanın çöküntüdə ayrılması;
- tozun qurudulması;
- aqreqatsızlaşdırma (üyüdülmə).

Lazımi fazaları sintez etdikdə tozu qurutduqdan sonra onun termiki işlənməsi aparılır və ya fazalar birləşdirilir.

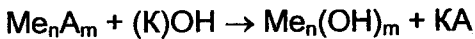
İlkin maddələr və həlledici elə seçilir ki, əlavə məhsullar əsas məhsuldan tam ayırılabilir (yuma və sonrakı termiki işləmə ilə) və ətraf mühit çirklənməsin. Reagentləri səmərəli qarışdırmaq üçün müxtəlif tip qarışdırıcıya (propellerli, sterjinli, turbin) malik qarışdırıcı qurğular, nasosların köməyi ilə dövretdirici qarışdırma, dispersləşdirici qurğular (forsunkalar, soplalar, injektor, fırlanan disk, akustik səpələyicilər və s.) istifadə olunur.

Reaktorun məhsuldarlığını artırmaq üçün ilkin maddələrin həll olması yüksək olmalıdır. Amma, nanohissəcikləri alarkən bu, onların suspenziyada kütlə miqdarının artmasına səbəb olacaq və aqreqatlar əmələ gəlmə ehtimalı artacaq.

Digər tərəfdən, bərk fazanın əmələ gəlməsinin başlanma mərhələsinin, yüksək dərəcədə qeyri-tarazlığını təmin etmək üçün ilkin materialların doymuş məhlullarını istifadə etmək lazımdır. Bu halda suspenziyada nanohissəciklərin miqdarının az olmasını təmin etmək məqsədi ilə az həll olan ilkin maddələrin istifadəsi məqsədəuyğundur. Belə olan halda reaktorun məhsuldarlığı aşağı düşəcəkdir. Digər imkan odur

ki, az miqdarda çökdürülən maddə və çox izafi miqdarda çökdürücü götürülür. Su məhlullarında çökdürmə zamanı çökdürücü kimi çox vaxt ammoniak, ammonium karbonat, oksalat turşusu və ya ammonium oksalat məhlulları istifadə olunur. Adi tozların çökdürülməsi zamanı ilkin maddə kimi nitrat, xlorid və sirkə turşularının yaxşı həll olan duzları götürülür.

Proses aşağıdakı reaksiya üzrə gedir:



A – anionlar (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), K – kationlar (Na^+ , NH_4^+ , K^+),

n və m – əmsallardır.

Məhlulun pH-nı və temperaturu tənzimləyərkən yüksək dispersli hidroksidlərin alınması üçün şəraitin yaranması mümkündür. Sonra məhsul közərdilir və lazım gəldikdə reduksiya olunur. Alınan metal tozlarının hissəcikləri 10-150 nm ölçülərə, sferik və ya sferikə yaxın formaya malik olur.

Çökdürmə üsulu ilə oksid, metal və metal oksidi materialları, onların əsasında kompozisiyalar, müxtəlif ferritlər və duzlar almaq olar.

Mürəkkəb oksidlərin, məsələn, BaTiO_3 -in sintezi zamanı bəzən mürəkkəb birgə kompleks birləşmələr istifadə olunur. Özüllü mayelərin istifadə edilməsi perspektivlidir, belə ki, belə mayelərdə diffuziyalı kütlə ötürülməsi və hissəciklərin böyümə sürəti ləng olur. Bu, imkan verir ki, bərk faza hissəciklərinin xətti böyüməsinə nəzarət mümkün olsun, hissəciklər nanoölçülərdə qalsın.

Ərintilərdə çökdürmə üsulunda maye mühit duzların və

ya metalların ərintisi (daha çox metal duzlarının ərintisi istifadə olunur) olur. Bərk fazanın əmələ gəlməsi kifayət qədər yüksek temperaturda baş verir (bu temperaturlarda diffuziya prosesləri kristalların böyük sürətlə iril shm sin  səbəb olur). Bu zaman əsas problem sintez olunan tozun  z  ilə əlavə birl shm l rin komponentlərini aparması imkanını azaltmaqdır. Sintez olunmuş tozu ayırmaq  c n soyutmadan sonra duz uyğun həlledicidə həll edilir.

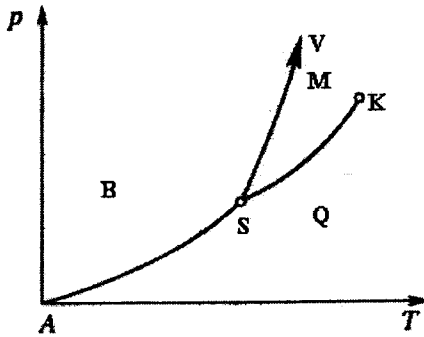
Prosesin qeyri-tarazlıq hissəsini dəyişməklə materialın strukturunu tənzimləmək olur. Prosesi bərk faza nano l c l r  malik olduėu halda saxlamaq mümkün olduqda nanomaterial almaq olar. Amma, diffuziyalı kütlə ötürülməsi sürətinin mühitin temperaturunun kifayət qədər yüksek olduėu  raitd  böyük sürətli olması səbəbindən bunu etmək olduqca  etindir.

Bu üsul ilkin daha iri hissəcikləri həll etməklə nanohissəciklər almaq  c n daha perspektivlidir. Əgər həlledici mühit, məsələn,    y b nz rdirs  v  nanohissəciklər  c n matrisa rolunu oynayırsa, onda bu üsulla birbaşa nanokompozit almaq olar.

Olduqca kritik  raitl rd  maye və qaz fazaları arasında fərq olmur. A aėıda faza diaqrammı və ya hal diaqrammı verilir ( ekil 4.1).

AS xətti bərk və maye fazaları arasındakı tarazlıėı xarakterizə edir (sublimasiya xətti). SK xətti (buxarlanma xətti) maye (M) və buxar fazası arasında tarazlıq halına uyğun gəlir. SB xətti ( rim  xətti) bərk maddə ilə məhlul ( rinti) arasında tarazlıėı müəyyən edir. Maye və qaz tarazlıėı əyrisi kritik

nöqtədə (K nöqtəsi) qurtarır. Məsələn, su buxarı üçün kritik təzyiq 217,96 MPa, kritik temperatur isə 372 °C-dir. Bu şəraitlərdə buxarın sıxlığı mayenin sıxlığına (329 kq/m^3) bərabər olur və buxar mayedən ayrılmaz olur. Maye və bərk fazalar arasında kritik nöqtənin mövcudluğu mümkün deyil. Odur ki, ərimə əyrisi B nöqtəsində başa çata bilməz və qeyri məhdud davam etməlidir.



Şəkil 4.1. Hal diaqramı

Olduqca kritik şəraitlərdə maye–qaz sərhəddindəki səthi gərilmə ilə əlaqədar olan hissəciklərin aqreqasiyasının əsas səbəbi yox olur. Bu şəraitlərdə su və su məhlulları adi şəraitlərdə praktiki olaraq həll olmayan maddələri həll edə bilirlər. Belə maddələrə bəzi oksidlər, sliqatlar, sulfidlər və s. aiddir. Həllolma prosesi kimyəvi çevirmə reaksiyaları ilə müşayət oluna bilər (oksidləşmə, parçalanma və s.).

Hidrotermal proseslər hermetik yüksək təzyiq aparatlarında – avtoklavda aparılır.

Hidrotermal sintezin digər üsulu buxartermal sintezdir. Onun aparılması üçün də yüksək təzyiqli avtoklav istifadə olunur. Buxartermal sintez zamanı avtoklavın işçi həcmi suda məhlul ilə qismən doldurulur (hidrotermal üsulda olduğundan az). Qızdırıldıqda maye olduqca kritik vəziyyətə keçir. Bu şəraitlərdə həll olma və kütlə ötürülməsi hidrotermal vəziyyətlərə nəzərən az olacaqdır ki, bu da nanohissəciklər almaq üçün əlverişlidir.

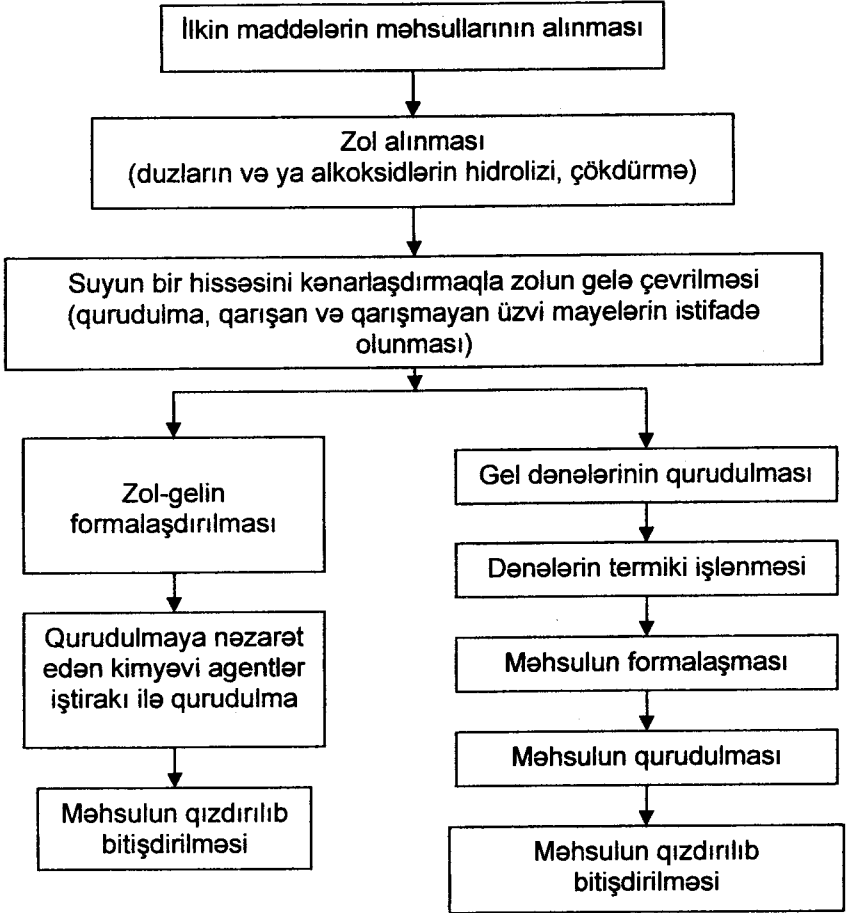
Nanohissəciklərin maye fazada alınmasının zol-gel üsulu özündə bir neçə texnoloji fazanı birləşdirir (şəkil 4.2).

Əvvəlcə ilkin maddələrin suda və ya üzvi məhlulları hazırlanır. Məhlullardan bərk dispers faza və maye dispers mühitdən ibarət zol (kolloid sistem) əmələ gəlir. Zol almaq üçün məsələn, zəif əsasların, duzların və ya alkoqolyatların hidrolizi istifadə olunur. Stabil və qatı zolların əmələ gəlməsi üçün başqa reaksiyalar da istifadə etmək olar. Suda həll olan polimerlər və səthi-aktiv maddələr su ilə hidroliz prosesində əlavə edildikdə nanohissəciklər üzərində mühafizə örtüyü əmələ gəlməsi daha səmərəlidir.

Sonra ondan qızdırılmaqla suyun bir hissəsini kənarlaşdırdıqda, uyğun həlledici ilə ekstraksiya etdikdə zol – gelə çevrilir. Bir sıra hallarda suyu zolu su ilə qarışmayan, qızdırılmış üzvi maye üzərinə çilənərək gelə çevrilir.

Zol gelə çevrilərkən strukturlaşmış kolloid sistemlər əmələ gəlir. Dispers fazanın bərk hissəcikləri öz aralarında boş, fəza tozu kimi birləşirlər və öz nüvəciklərində maye dispers mühiti saxlayaraq bütövlükdə sistemi axıcılıqdan

məhrum edirlər. Hissəciklər arasında əlaqələr mexaniki və istilik təsirləri ilə asanlıqla və döner olaraq dağılırlar.



Şəkil 4.2. Zol-gel üsulu ilə nanotozların alınması proseslərinin sxemi

Su dispers mühitinə malik gel **hidrogel**, karbohidrogen dispers mühitinə malik gel isə **üzvi gel** adlanır.

Geli qurutmaqla aerogellər və ya kserogellər – kövrək mikroməsaməli cismlər (tozlar) almaq olar. Tozlar məmulatlar formalaşdırmaq, plazmalı tozlandırma və s. üçün istifadə olunur. Gel birbaşa örtüklər və monolit məmulatlar alınması üçün istifadə oluna bilər.

Hazırda zol-gel üsulu qeyri-üzvi qeyri-metallik materiallardan nanohissəciklər alınmasında geniş istifadə olunur.

Maye fazada çökdürmənin baxılan üsulları aşağıdakı üstünlüklərə malikdir:

- texnoloji prosesin aparat tərtibatının sadəliyi;
- son məhsulların xassələrinin alınma prosesində tənzimlənməsinin mümkünlüyü;
- komponentlərin bərabər qiymətli paylanması ilə və üçkomponentli kompozisiyaların alınma imkanı;
- qənaətlilik.

Çökdürmə üsullarının qüsurlarına nisbətən yüksək olmayan məhsuldarlıq, prosesin çox mərhələliyi, gel çöküntüsündə məhsulun bir hissəsinin itməsini aid etmək olar.

Maye fazada nanohissəcikləri almaq üçün **elektrokimyəvi** üsul da istifadə olunur.

Elektrokimyəvi üsul sadə və kompleks kationların və anionların elektrolizi prosesində katodda maddə ayrılması ilə əlaqədardır. Əgər sabit cərəyan zəncirinə iki elektrod və elektrolit məhlulundan (ərintii) ibarət olan sistem qoşularsa, onda elektrolitlərdə oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları baş

verəcək. Anoda (müsbət elektrod) anionlar elektron verir və oksidləşir; katodda (mənfi elektrod) kationlar elektron birləşdirir və reduksiya olunur. Katodda əmələ gələn çöküntü elektrokristallaşma nəticəsində morfoloji baxımdan çoxlu sayda mikrokristallitlərdən ibarət boş və sıx təbəqə kimi alınabilir. Çöküntünün teksturasına çoxlu faktorlar təsir edir. Məsələn, maddənin və həlledicinin təbiəti, məqsədli məhsulun ionlarının tipi və qatılığı, əlavə qarışıqların tipi və qatılığı, çökdürülən hissəciklərin adgeziya xassələri, mühitin temperaturu, elektrik potensialı, diffuziya şəraiti və s.

Perspektivli elmi istiqamətlərdən biri nanostruktur materialların yaradılması üçün elektrokimyəvi sintezin istifadə olunmasıdır.

Metallik nanohissəciklərin elektrokimyəvi sintezi nanotexnologiyanın yeni, sürətli inkişaf edən sahəsidir.

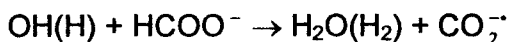
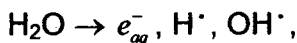
Elektroliz üsulu ilə onlarla adda metallar alınır. Elektroliz prosesində onların rafinə olunması baş verdiyindən onlar yüksək təmizliyə malik olur. Katodda çökdürülən metallar elektroliz şəraitindən asılı olaraq toz, qubka və ya dentritlər şəklində alınır ki, onlar da asanlıqla mexaniki emal oluna bilər.

Elektrolitik çökdürmə üsulunun bir neçə növü məlumdur:

- elektrofluotasiya (metalin elektrokristallaşması məsələli, stasionar katoda malik iki təbəqəli vannada aparılır);
- yüksək temperaturda duzların ərintisinin elektrolizi;
- maye metal katod istifadə etməklə; anod kimi bərk metal istifadə olunur.

5. MAYE FAZADA NANOHISSƏCİKLƏRİN ALINMASINA AİD NÜMUNƏLƏR

1) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ və HClONa birləşmələrinin suda məhlullarından kobalt ionunu radiasiya-kimyəvi reduksiyası ilə ölçüləri 2-4 nm olan sferik hissəciklər alınmışdır. Stabiləşdirici kimi molekul kütləsi 2100 olan natrium poliakrilat istifadə olunur. Radioliz zamanı solvatlaşmış elektronlar e_{aq}^- , hidroksil radikalı, hidrogen atomu və CO_2^- ion-radikalı əmələ gəlir:



Hidratlaşmış elektronlar və CO_2^- ion-radikalı Co^{2+} ionlarını reduksiya edir və bu zaman dalğa uzunluğu 200 nm olan sahədə maksimum udulmaya malik kobalt nanohissəcikləri əmələ gəlir. Göstərilən proseslər avtokatalitik mexanizm üzrə gedir.

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ -in sulu məhlulunda izopropil spirti, polietilen, poliakrilatlar və polivinilsulfat iştirakı ilə radiasiya –kimyəvi reduksiya zamanı ölçüləri 2-4 nm olan sferik nikel hissəcikləri alınır.

2) Orta ölçüləri 1-2 nm olan platin, radium və rutenium nanohissəciklərinin qızdırılması nəticəsində həyata keçirilir.

3) Metallik anodun (gümüş lövhənin) tetrabutylamonium bromidin asetonitrildə aproton məhlulunda elektrokimyəvi həllolması ilə ölçüləri 2-dən 7 nm-ə qədər olan gümüş nanohissəcikləri alınmışdır. Bu prosesə cərəyanın

sıxlığı və katodun təbiəti təsir edir.

Tarazlıqda olmayan şəraitlərdə cərəyanın yüksək sıxlığında qeyri-düzgün formalı hissəciklər əmələ gələ bilər.

Cərəyanın sıxlığı $-1,35$ -dən $-6,90$ mA sm⁻²-yə qədər dəyişməsi ilə hissəciklərin diametri $6 \pm 0,7$ -dən $1,7 \pm 0,4$ nm-ə qədər dəyişir.

4) Natrium diioktilfosuksinatın izooktanda məhlulu müəyyən miqdarda BiOCIO₄-ün suda məhlulu ilə qarışdırmaqla istiqamətlənmiş mitsellalar əmələ gəlir. NaBH₄-ün mitsella məhlulu analoji qaydada hazırlanır. Hər iki məhlul arqon atmosferində qarışdırılır. Qarışdırıldıqdan və bir neçə saat otaq temperaturunda saxlandıqdan sonra bismut hissəcikləri çökdürülmüşdür. Maye faza vaakumda kənarlaşdırılmışdır, quru qalıq isə toluolda dispersləşdirilmişdir. Təsvir olunan üsulla alınmış tünd rəngli məhlul toz rentgenoqrafiyası və elektron mikroskopiyası məlumatlarına görə ölçüləri $32 \pm 0,35$ nm ölçülü bismut hissəciklərinə malik olmuşdur (su: natrium diizooktilsulfosuksinatın nisbəti $\mu=2$ olduğu halda) $\mu=3$ olduğu halda hissəciklərin ölçüsü $6,9 \pm 2,2$ nm olmuşdur. Əgər bismutun kristallik hissəciklərini oksidləşmədən qorumaq üçün polimerlər istifadə olunursa, onda hissəciklərin ölçüləri 20 nm-ə qədər artır.

5) Duzların məhlullarını radiasiyalı reduksiya etməklə iki və hətta üç metala malik nanohissəciklər alınmışdır. Au-Hg hissəcikləri iki mərhələdə sintez olunmuşdur. Əvvəlcə radiasiyalı reduksiya ilə ölçüləri 46 nm olan qızıl hissəcikləri alınmışdır. Sonra qızıl zoluna Hg(ClO₄)₂ və izopropil spirti

əlavə etmişlər ki, bu da qızıl hissəcikləri üzərində cive ionlarının çökməsinə səbəb olmuşdur. Bundan sonra radioliz zamanı əmələ gələn sərbəst radikallar cive ionlarını reduksiya etmişdir.

6) Stabiləşdirici kimi natrium sitrat iştirakı ilə Na_2PdCl_4 duzunun hidrogen ilə reduksiyasından diametri 4 nm olan palladium hissəcikləri alınmışdır. Palladium hissəciklərinin metanolda zoluna $\text{K}_2\text{Au}(\text{CN})_2$ əlavə edilməklə və sonrakı γ -şüalandırma aparılmışdır. Bu zaman ayrıca Au hissəcikləri əmələ gəlməmişdir və qızılın hamısı palladium üzərinə çökərək xarici qızıl təbəqəsi əmələ gəlmişdir. Alınmış Pd-Au hissəcikləri üzərinə gümüş təbəqəsi çökdürmək mümkün olmuşdur.

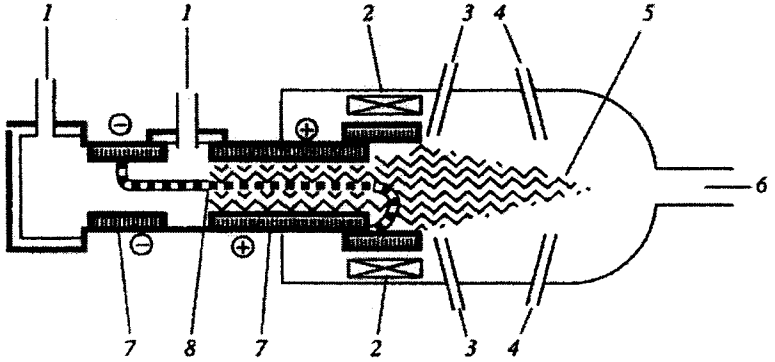
6. PLAZMA İSTİFADƏ ETMƏKLƏ NANOİSSƏCİKLƏRİN ALINMASI

Metalların, nitridlərin, karbidlərin, boridlərin, oksidlərin, həmçinin onların qarışıqlarının ultradispers tozlarını almağın ən geniş yayılmış kimyəvi üsulu plazmakimyəvi üsuldür. Bu metod üçün tarazlıqdan uzaqda reaksiyanın olduqca sürətlə getməsi ($10^{-3} \div 10^{-6}$ s) və yeni faza özəklərinin yüksək sürətlə əmələ gəlməsi xarakterikdir.

Plazmakimyəvi sintezdə aşağı temperaturlu (4000÷8000 K) azot, ammoniak, karbohidrogen, arqon plazması istifadə olunur. Plazma elektrik qövsü, elektromaqnit yüksək tezlikli sahə və ya onların kombinasiyası ilə plazmatronda alınır. Plazmatronda ilkin maddələrin axını (qaz, maye və ya bərk halında) plazma yaradılan zonadan sürətlə keçərək ondan kimyəvi çevrilmə reaksiyasını aparmaq üçün lazım olan enerjini alır. Plazma əmələ gətirən qaz ilkin maddənin özü də ola bilər.

Elektrik qövslü plazma generatorlu və geniş yayılmış aparatın prinsipal sxemi şəkil 6.1-də verilir.

Elektrodlar arasında əmələ gələn qövs sütunu (8) plazma axını (5) əmələ gətirir. Bu zaman reaktorda temperatur 1200÷4500 K-ə çatır. Alınan məhsullar müxtəlif üsullarla möhkəmləndirilir: boruvari istilikdəyişdiricilərdə reaksiyaya girmiş qarışıqın soyuq qaz və ya mayenin axınından keçirməklə.



Şəkil 6.1. Elektrik qövsü plazmatronlu reaktorun sxemi

Reaktor aşağıdakı əsas qovşaqlardan ibarətdir: 7-elektrodlar; 1-plazma-əmələgətirici qazın daxil olması üçün patrubkalar; 2-elektromaqnitlərin sarğıları; 3-reagentlərin daxil edilməsi üçün patrubkalar; 4-soyuq qazın verilməsi qurğuları; 6-sintez məhsullarını qəbuledici qurğu.

Alınan tozların xarakteristikası istifadə olunan xammaldan, sintez texnologiyasından və plazmatronun tipindən asılı olur. Onların hissəcikləri monokristallar olub 10-100 nm və daha böyük ölçülü olur.

Elektroeroziya üsulu ilə də sintez aparılır. Üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, içərisində maye olan vannaya salınmış elektrodlar arasında plazma qövsü yaradılır. Bu şəraitlərdə elektrod maddəsi qismən dispersləşir və maye ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq dispers toz əmələ gətirir. Məsələn, alüminium elektrodun suda elektroeroziyası alüminium hidroksid tozunun əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Alınan bərk çöküntü filtirləmə, sentrifüqələşdirmə,

elektroforez üsulları ilə mayedən ayrılır. Sonra toz qurudulur və ehtiyac olduqda əvvəlcədən xırdalanır. Sonrakı termiki emal prosesində tozdan məqsədyönlü məhsul sintez olunur və ondan da dezaqreqasiya prosesində lazımi ölçüdə hissəciklər alınır. Əgər mayeyə iri ölçülü hissəciklər salınsa bu üsul ilə nanoölçülü hissəciklər almaq olar.

Zərbə-dalğa və ya detansiya üsulu ilə də nano hissəciklər sintez olunur. Bu üsul ilə nanohissəciklər brizant partlayıcı maddələrin partlayış kamerasında (detonasiya borusunda) partlaması prosesində əmələ gələn qövsdə alınır.

Partlayış qurğusunun gücündən və tipindən asılı olaraq materiala zərbə-dalğa təsiri olduqca qısa zaman kəsiyində (mikrosaniyənin onda biri müddətində), 3000 K-dən yüksək temperaturda və bir neçə hektopaskal təzyiqdə aparılır.

Zərbə-dalğa üsulu sintezi yüksək təzyiqlərdə aparılan materialların, məsələn, almaz tozlarının kubik bornitratının və.s sintezi üçün daha səmərəlidir.

Mənfi oksigen balansına malik partlayıcı maddələrin (trotil və heksogenin qarışığı) partlayışlı çevrilməsi zamanı reaksiya məhsullarında karbon iştirak edir ki, ondan da hissəciklərinin ölçüləri təxminən 4-5 nm olan almaz dispers fazası əmələ gəlir.

Partlayıcı maddələrin zərbə-dalğa təsirinə metalların və onların duzlarının məsaməli strukturunu məruz qoyduqda Al, Mg, Ti, Zn, Si və s. oksidlərinin nanotozlarını almaq olar.

Bu üsulun praktiki istifadəsi partlayış aparmaq üçün xüsusi otaq və texnoloji avadanlıq lazımdır və onun

aparılması xüsusi təhlükəsizlik tədbirlərinin görülməsini tələb edir.

Zərbə-dalğa sintezinin daha bir növü naqilin **elektrik partlayışı** üsuludur. Bunun üçün naqildən güclü cərəyan impulsu keçir. Məsələn, əgər diametri 0,1-1,0 mm olan elektrik keçirici naqildən 10^{-5} - 10^{-7} saniyə ərzində sıxlığı 104-106 A/mm² olan cərəyan buraxılırsa, partlayış baş verir və naqil nanohisəciklər şəklində səpələnə bilər.

Elktropartlayış zərbə dalğalarının generasiyası ilə müşayət olunur və metalın $1 \cdot 10^7$ K/s sürətlə sürətli qızmasına şərait vardır və zərbə dalğası bir neçə yüz MPa-dan çox olur, temperatur isə təxminən 10^4 K-ə çatır.

Cərəyan impulsu keçməsi nəticəsində metal ərimə temperaturundan yüksək temperatura qədər qızır, partlayan naqilin maddəsinin genişlənməsi $5,10^3$ m/s sürətlə baş verir və ifrat qızmış metal partlayış tipində dispersləşir.

Sürətlə yayılan buxar axınında kondensləşmə nəticəsində olduqca xırda hissəciklər əmələ gəlir. Partlayış şəraitini tənzimləməklə ölçüləri 100 mkm-dən 50 nm-ə qədər olan hissəcikli toz almaq olar.

Cərəyan sıxlığı artdıqca və impulsun müddəti azaldıqca hissəciklərin orta ölçüləri monoton olaraq azalır. Inert atmosferdə elktropartlayış metal və ərintilərin tozlarını almağa imkan verir. Reaktora əlavə reagentlərin (hava, oksigen və təsirsiz qaz qarışığı, azot, distillə olunmuş su, parafin, texniki yağ, dekan C₁₀H₂₂) daxil edilməsinin köməyi ilə oksidlərin, nitridlərin, karbidlərin və ya onların qarışıqlarının nanotozları alınır.

7. NANOHISSƏCİİKLƏRİN MEXANOKİMYƏVİ SİNTEZİ

Bu üslubda bərk cisimlərin mexaniki emalı ilə şəraitdə aparılır ki, nəticədə maddələrin xırdalanması və plastik deformasiyası baş verir. Materialların xırdalanması kimyəvi əlaqələrin qırılması ilə müşayiət olunur ki, bu da sonradan yeni kimyəvi əlaqələrin yaranmasına şərait yaradır, başqa sözlə, mexanokimyəvi reaksiya gedir.

Materialların xırdalanması zamanı mexaniki təsir impulsu olur. Bu zaman gərginlik sahəsinin yaranması və onun relaksasiyası hissəciklərin aparatda qaldığı bütün dövr ərzində yox, hissəciklərin bir-biri ilə toqquşduğu anda və ondan keçən az müddətdə baş verir.

Bərk materialların mexaniki xırdalanması olduqca incə xırdalanma dəyirmanında (şarlı, planetar, titrəyişli, axınlı və s.) aparılır. Aparatın işçi orqanlarının xırdalanan materiallar ilə qarşılıqlı təsiri zamanı onun yüksək temperatura qədər qısa müddətli, lokal qızması baş verə bilər ki, bu da imkan verir ki, mexanokimyəvi üsul ilə eyni maddə alınsın ki, onun adı şəraitdə alınması yüksək temperaturalarda həyata keçirilir.

Mexanokimyəvi üsul ilə hissəciklərinin ölçüləri 200-dən 5-10 nm-ə qədər olan nanotozlar almaq olar. Belə ki, metal və karbon qarışığını 48 saat üyütdükdə ölçüləri 7-10 nm olan TiC, ZrC, VC və NbC hissəcikləri alınmışdır.

Şarlı dəyirməndə ilkin hissəciklərinin ölçüləri 75 mkm-ə yaxın olan volfram, karbon və kobalt qarışığı 100 saat

ərzində birgə üyüdülməsi nəticəsində hissəciklərinin ölçüləri 11-12 nm olan WC-Co nanokompozit alınmışdır. Mexanokimyevi sintez icra baxımından sadədir, amma uzun müddət tələb edir və olduqca enerji tutumludur. Bu üsulun qüsurları odur ki, üyütmə prosesində xırdalanan toza üyüdən cismin materialları və dəyirmanın futirləmə materialının hissəcikləri düşür.

8. NANOMATERİALLARIN ALINMASININ BİOKİMYƏVİ ÜSULLARI

Nanomateriallar bioloji sistemlərdə də sintez oluna bilər. Əksər hallarda canlı orqanizmlər, məsələn, mikroskopik strukturlu, nanometrik diapazonda ölçülərə malik mineral maddələr istehsal edir.

Biominerallaşma proseslərində incə biokimyəvi nəzarət mexanizmləri fəaliyyət göstərir və nəticədə dəqiq müəyyən olunmuş xarakterli materiallar istehsal olunur.

Canlı orqanizmlər ultradispers materialların bir başa mənbəyi kimi istifadə oluna bilər. Bioloji sintezin və ya emalın bioloji şəraitini dəyişdirməklə ultradispers materialların xarakteristikası dəyişdirilə bilər.

Hazırda ultradispers materiallar bir sıra bioloji obyektlərdən, məsələn, ferritinlərdən və onlarla əlaqədar olan zülallardan, maqnetik bakteriyalardan və s. almaq olar.

Belə ki, ferritinlər (zülal növü) canlı orqanizmlərə şərait yaradır ki, nanometrik ölçülü dəmir hidroksidləri və oksifosfatları sintez etsinlər.

Nanomaterialları mikroorqanizmlərin köməyi ilə də almaq olar. Hazırda kükürdü, dəmiri, hidrogeni və digər maddələri oksidləşdirən bakteriyalar tapılmışdır. Mikroorqanizmlərin köməyi ilə ənənəvi emal prosesləri istifadə etmədən metal filizlərindən müxtəlif metalları çıxarmaq üçün kimyəvi reaksiyalar aparmaq mümkün olmuşdur. Misal olaraq bakterial qələviləşdirmə üsulu ilə sulfid

materiallarından misi, filizdən uranı, qalay və qızıl konsentratlarından arseni kənarlaşdırmaq üçün istifadə olunur.

Bəzi ölkələrdə hazırda 5 %-ə qədər mis, böyük miqdarda uran və sink mikrobioloji üsul ilə alınır.

9. NANOHISSƏCİKLƏRİN KRIOKİMYƏVİ SİNTEZİ

Metal atomlarının və kiçik klasterlərin stabilizatorlar olmadığı şəraitlərdə yüksək aktivliyə malik olması daha iri hissəciklərin yaranmasına səbəb olur. Metal atomlarının aqreqasiya prosesi praktiki olaraq aktivləşmə enerjisi olmadan gedir. Dövri sistemin demək olar ki, elementlərinin hamısının aktiv atomlarını aşağı (77 K) və olduqca aşağı (4-10 K) temperaturlarda matrisalı izolə üsulu ilə stabilləşdirmək mümkün olmuşdur. Bu üsulun mahiyyəti olduqca aşağı temperaturlarda təsirsiz qazların istifadəsidir. Matrisa kimi ksenon və arqon daha çox istifadə edilir. Metal atomları buxarları təsirsiz qazın min dəfələrlə artığı miqdarında 10-12 K-ə qədər soyudulmuş səthə kondensləşdirilir.

Təsirsiz qaz ilə ifrat durulaşdırma və aşağı temperatur praktiki olaraq metal atomlarının diffuziyasını mümkünsüz edir və kondensatda metal atomlarının stabilləşməsi baş verir. Belə atomların fiziki-kimyəvi xassələri müxtəlif spektral və radiospektral üsullarla öyrənilir.

Nanotozları kriokimyə üsulu ilə alarkən ardıcıl olaraq homogen (məhlul, ekstrakt) və ya heterogen (suspensiya, emulsiya) maye fazalı sistemin formalaşması, onun dondurulması və həlledicinin və ya bütöv fazanın vaakum altında sublimasiyası mərhələləri aparılır.

Bütün texnoloji tsikldə dondurulma və ya kriokristallaşma mərhələsi daha məsul mərhələdir. Bu mərhələnin rejimi son məhsulun strukturunu və xassələrini müəyyən edir.

Dondurma sürətini artırmaqla əmələ gələn bərk fazanın struktur elementlərinin ölçüləri azalır, komponentlərin paylanmasının bərabərlik dərəcəsi yüksəlir. Həll olan maddənin kation-ion tərkibindən asılı olaraq kristallaşma prosesi müxtəlif yollarla gedə bilər: bütün məhlulun eyni zamanda kristallaşması ilə; həlledicinin bir hissəsindən buz kristallarının əmələ gəlməsi ilə; məhlulun qismən və tam şüşələnməsi ilə və s. Sistemin özünü monodispers sistemə özü-özünə təşkili soyuma sürəti 1-3 mm/s-dən və soyutma tempi 30-50 K/s-dən az olmadığı hallarda baş verir.

Dondurulmuş məhluldan həlledici kristallitlərinin vaakum sublimasiyası üsulu ilə kənarlaşdırılması həlledicinin üçlü nöqtəsinə uyğun gələn təzyiqdən daha aşağı təzyiqdə aparılır. Bu, dondurulma mərhələsində əmələ gələn məhsul hissəciklərinin aqlomerasiyasını minimuma endirməyə imkan verir.

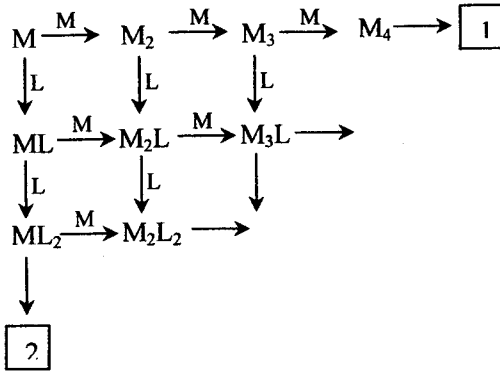
Vaakum altında sublimasiya texnologiyasında ayrılan buxarın desublimasiyası prosesi əhəmiyyətli rol oynayır. Bu proses sublimasiya ilə paralel gedir, bəzi hallarda donma mərhələsi ilə. Desublimasiya zamanı həlledici buxarlarının kənarlaşdırılması sublimasiyalı qurutma prosesinin hərəkət qüvvəsini artırır.

Alınan məhsul kapilyar-məsaməli cisim və ya sferik formalı qranullar şəklində, ölçüləri çox vaxt 0,1-2,0 mm olur. Onlar həll olmuş maddələrin kristallitlərindən əmələ gəlir və təmas sahələrində öz aralarında zəif "körpülərlə" əlaqələnmişlər.

Kiçik mexaniki təsir zamanı qranullar dağılır və toz əmələ gəlir.

Aşağı temperaturlarda kimyəvi reaksiyaları aparmaq üçün kondensatda stabilləşmiş aktiv hissəciklərin hərəkətliliyi lazımdır. Prinsipcə matrisada təcrid olunma və kimyəvi çevrilmələr bir-birini inkar edən proseslərdir. Aktiv hissəciklərin stabilləşməsi reaksiyaların getməməsinə gətirib çıxarır, əksinə, əgər kimyəvi reaksiya gedirsə, deməli, stabilləşmə yoxdur. Matrisa təcrid edilməsi ilə alınan nümunələrin tədqiqatı zamanı qızdırılma prosesində müxtəlif metalların atomlarının aşağı temperatur kondensatlarına xüsusi daxil edilmiş kimyəvi birləşmələrlə yeni və qeyri-adi kimyəvi reaksiyaları həyata keçirilmişdir.

Belə çevrilmələr ümumi şəkildə ardıcıl-paralel rəqabətli reaksiyaların sxemi ilə təsvir oluna bilər. (M-metal, L-kimyəvi birləşmə (liqand):



1-ci istiqamət metal atomlarının aqreqasiyası və dimer, trimmer və monohissəciklər əmələ gəlmə prosesini, 2-ci istiqamət isə atomların liqandlarla qarşılıqlı təsiri və sonradan komplekslərin və ya metal üzvi birləşmələrin alınması prosesini əks etdirir.

Verilən sxemdə təsvir olunan proseslər aşağı temperaturlu kondensatlarda qeyri-tarazlıq halında olur və çoxlu faktorlardan asılıdır.

10. METALLARIN ATOMLARININ VƏ NANOHİSSƏCİKLƏRİNİN KRIOKİMYASI

Metalların buxarlarının aşağı temperaturlarda reaksiyaları ilk dəfə olaraq 1928-ci ildə N.N.Semyonov tərəfindən aparılmışdır. Belə ki, kadmium və kükürd buxarlarının maye hava ilə soyudulan səthə kondensləşməsi prosesində dövrü reaksiyalar (kondensləşmiş örtüyün mərkəzindən yayılan) müşahidə etmişlər. Reaksiyaya giren maddələr konsentrik həlqələr zonaları əmələ gətirmişlər.

XX əsrin 50-ci illərinin sonlarında natrium, kalium və maqnezium buxarları aşağı temperatur polimerləşməsini inisiatorlaşdırma üçün istifadə olunmuşdur. Maqnezium bu məqsədlə daha aktiv olmuşdur. Onun buxarlarının akrilonitril, metilakrilat, akrilamid və digər monomerlərlə sokondensatları bərk fazada, aşağı temperaturlarda böyük sürətlə polimerləşmişlər.

Rus alimləri Q.B.Serqeev və V.A.Batyuk hələ XX əsrin 70-ci illərində metal buxarlarının müxtəlif liqandlarla aşağı temperaturlu sokondensatlarının polimerləşməsi sahəsində tədqiqatlara başlamışdılar. Onlar bu işlərdə digər alimlərin əvvəlki tədqiqatlarını nəzərə almışdılar.

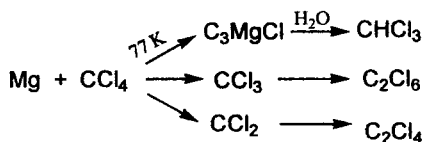
Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar nəticəsində yeni istiqamət – metalların nanoölçülü hissəciklərinin kriokimyası və ya nanokimya yarandı və aktiv inkişaf etməkdədir.

10.1. Maqnezium hissəciklərinin reaksiyaları

Maqnezium atomlarının, klasterlərinin və nanohissəciklərinin polihalogenli metan ilə aşağı və ifrat aşağı temperaturlarda reaksiyaları zamanı gözənilməz nəticələr alındı. Məhlullarda maqneziumun karbon dörd xlorid (CCl_4) ilə reaksiyaya girməməsi onunla izah edilir ki, polihalogenli karbohidrogenlər Qrinyar reaktivləri əmələ gətirmirlər. Aşağı temperaturlarda tamam başqa mənzərə müşahidə olunur. CCl_4 müəyyən «sərtliyə» malikdir və aşağı temperaturlarda bəzən matrisa kimi istifadə oluna bilər. Maqneziumun və CCl_4 -ün sonuncunun artıqlığı şəraitində sokondensatlarında 77 K-də maqneziumun böyük aqreqatlarının əmələ gəlməsi baş vermir. Kiçik klasterlərin stabilləşməsi ehtimalı daha böyükdür.

Qrinyar reaksiyası.

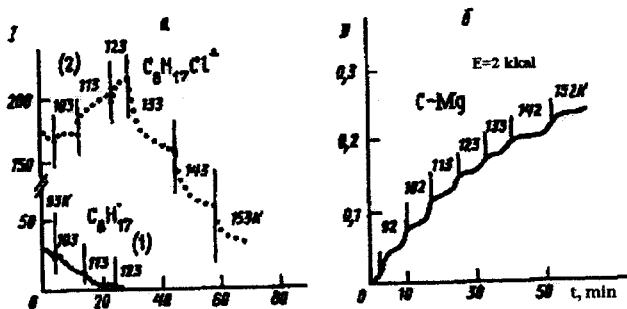
Maqneziumun CCl_4 ilə aşağı temperaturlu sokondensatlarının İQ- spektroskopiyaya üsulu ilə tədqiqi 77K-də Qrinyar reagentinin əmələ gəlməsini müşahidə etməyə imkan vermişdir. Başqa sözlə, maqnezium atomunun karbon-xlor əlaqəsinə daxil olması, üç xlorlu metil radikalının və dixlorkarbenin əmələ gəlməsi müşahidə olunmuşdur. Nəticədə paralel rəqabətli reaksiyaların sxemi təklif olunmuşdur:



Trixlormetil radikalının və dixlorkarbenin əmələ gəlməsi reaksiya məhsullarında heksaxloretan və tetraxlorethanın olmasını təsdiq edir.

Maye azot temperaturunda bir mərhələdə flüorbenzol ilə Qrinyar reagenti alınmışdır. Məhlullarda belə proses çətin gedir və iki mərhələdə həyata keçirilir. Hollogenbenzolların C_6H_5-X ($X=F, Cl, Br, J$) maqnezium ilə qarşılıqlı təsirlərinin EPR üsulu ilə tədqiqi maqneziumun hallogen qoparması zamanı əmələ gələn radikalın müşahidə olunmasına gətirib çıxarmışdır.

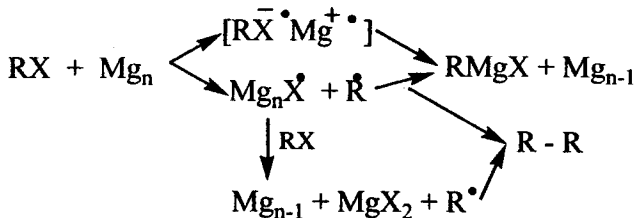
Aydın müşahidə olunan alkil radikalın maqneziumun xlorlu karbohidrogenlərlə qarşılıqlı təsirdə əmələ gəlir. Qrinyar reagentinin əmələ gəlməsində radikalın və ya ion-radikal cütlərinin iştirakı məsələsi reaksiyanın kinetikasına temperaturun təsirinə tədqiqi zamanı aydınlaşmışdır. Qrinyar reagentinin çıxımının və ion-radikal cütlərinin qatılıqlarının zamandan və temperaturdan asılılığı şəkil 10.1-də verilir.



Şəkil 10.1. Maqnezium-xloroktan sistemində reaksiyanın kinetikasi:

a- alkil radikallarının EPR signallarının intensivliyinin dəyişməsi – əyri (1)
və ion-radikal cütlerinin EPR signallarının intensivliyinin dəyişməsi – əyri
(2); b- optiki sıxlığın dəyişməsi (C-Mg əlaqəsinin əmələ gəlməsini göstərir)
D ($\gamma=555 \text{ sm}^{-1}$)

Şəkilə verilən məlumatlardan görünür ki, Qrinyar reagentinin çıxımının və ion-radikal cütünün qatılığının dəyişməsi arasında asılılıq var. Alınan eksperimental nəticələr göstərir ki, Qrinyar reagentinin əmələ gəlməsində sərbəst radikallar yox, ion-radikal cütləri iştirak edir. Ola bilsin ki, Qrinyar reagentinin əmələ gəlməsində radikallar da iştirak edir. Elmi ədəbiyyatlarda belə mexanizm ehtimal olunması fikirləri mövcuddur. Aşağı temperaturda şəraitində metalın karbon-hallogen əlaqəsinə daxil olması ilə metal atomu ilə hallogen atomunun qopardılması reaksiyası rəqabətdə olur. Karbon-hallogen əlaqəsi zəif olan birləşmələr üçün (yodidlər və bromidlər) radikalların və onların ikiləşməsi (dimerləşməsi) məhsullarının əmələ gəlməsi üstünlük təşkil edir. Başqa sözlə, sistemdə Vyürs reaksiyası gedir. Maqnezium hissəciklərinin alkil- və aril hallogenidlərlə aşağı temperaturda qarşılıqlı təsirlərinin yekunları aşağıdakı sxemi təklif etməyə imkan vermişdir:



İon-radikal cütlərinin əmələ gəlməsinə karbon-hallogen əlaqəsinin möhkəmliyi ilə yanaşı metal-karbohidrogen nisbəti də təsir edir. Metalın qatılığının artması yükün ötürülməsini və ion-radikalların yaranmasını asanlaşdırır.

Hallogenbutanların timsalında karbon-hallogen əlaqəsi enerjisinin və maqneziumun qatılığının radikalların dimerləşməsi məhsullarının (Vyürs reaksiyası) çıxımına təsiri tədqiq olunmuşdur. C_4H_9Cl-Mg sistemində oktanın çıxımı maqneziumun qatılığı artdıqca azalır, C_4H_9Br-Mg sistemində o, praktiki olaraq maqneziumun qatılığından asılı deyil.

Kiçik molekulların aktivləşməsi.

Metalların nanohissəciklərinin iştirakı ilə CCl_4 və benzol flüoriddən aşağı temperaturlu sokondensatlarda Qrinyar reagentinin alınması kimi qeyri-adi reaksiyanın asanlıqla həyata keçirilməsi göstərdi ki, belə sistemlərdə ehtiyat enerji olur. Belə enerji metalların stabilləşməsi aqreqləri və ya üzvi, ya da qeyri-üzvi liqandlarla metastabil kompleksləri formasında akkumilyasiya ola bilər. Kondensatlarda toplanmış enerjinin az aktiv molekulları, məsələn, CO_2 -ni aktivləşdirmək üçün istifadəsi maraqlı kəsb edirdi.

Tərkibində 1-dən 3-ə qədər komponenti olan bərk nümunələr tədqiq olunmuşdur: CO_2 , üzvi doymuş və doymamış karbohidrogenlər, bəzi təcrübələrdə arqon-durulaşdırıcı kimi. CO_2 -nin krioreaksiyalarında litium, kalium, natrium, gümüş, maqnezium, kalsium, sink, kadmiyum, civə, samarium metalları istifadə olunmuşdur.

İlk dəfə olaraq Serqeev Q.B. birgə kondensatlarda CO_2 -nin maqnezium, kalsium və samarium iştirakı ilə aşağı temperatur reaksiyalarını həyata keçirmişdir (4,2-293 K temperatur intervalında).

Litium və natriumun CO_2 ilə sokondensatlarında $M^+ \text{CO}_2^-$ komplekslərinin əmələgəlməsinə uyğun olan EPR spektrləri qeydə alınmışdır. Qələvi metal CO_2 sistemi üçün CO_2 -nin dimeri və qələvi metal atomları daxil olan aralıq birləşmələr əmələ gəlməsi ideyası təklif olunmuşdur.

Maqnezium və CO_2 -nin aşağı temperaturlarda qarşılıqlı təsirinə İQ- və EPR- spektroskopiyaya üsulları ilə tədqiq zamanı müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın birinci mərhələsi elektron ötürülməsi və anion- və dianionradikalların əmələ gəlməsidir. Belə bir ehtimal da söylənilib ki, sokondensatlarda müxtəlif tərkibli maqnezium CO_2 komplekslərinin və maqnezium karbonilin sintezi mümkündür. Çox güman ki, sokondensləşmə anında maqnezium oksalatlar və karbonatlar tipində də bəzi başqa məhsulların əmələ gəlməsi də baş verir.

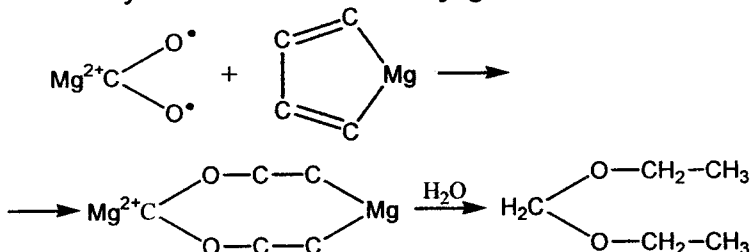
Maqnezium iştirakı ilə CO_2 və etilenin qarşılıqlı təsiri tədqiq olunmuşdur. Nümunələr maye azot ilə soyudulan səthə reagentlərin birgə kondensləşməsi ilə alınmışdır. $\text{Mg}:\text{CO}_2:\text{C}_2\text{H}_4=1:5:50$ nisbəti istifadə olunmuşdur. Müqayisə üçün $\text{Mg}-\text{CO}_2$ və $\text{Mg}-\text{C}_2\text{H}_4$ sokondensatları da tədqiq olunmuşdur (tərkiblər 1:5-dən 1:50-yə qədər nisbətdə).

Reaksiya məhsulları su buxarları ilə hidroliz olunduqdan sonra xromato-kütlə-spektroskopiyası ilə tədqiq olunmuşdur.

Maqneziumun etilen ilə sokondensatı İQ- spektrlərə görə təmiz etiləndən fərqlənir.

Maqnezium CO₂ və etilenin sokondensatı 77 K-də stabildir. Reaksiya məhsullarında xromatoqrafiya məlumatlarına görə ən azı 10 fərdi maddə var. Xromato-kütlə spektroskopiyası üsulu ilə molekulyar ionlarının kütlələri 104 və 132 olan iki birləşmə aşkar olunmuşdur. Spektrlərin interpretasiyası göstərmişdir ki, reaksiya məhsullarında qarışıq və propion aldehydlərinin dietilasetalları var.

Reaksiyanın mümkün sxemi aşağıda verilir:



Partlayışlı reaksiyalar.

Sürətli, praktiki olaraq partlayışlı kriokimyəvi reaksiyalar hadisəsi maqnezium-halogenli karbohidrogenlər sistemi misalında daha yaxşı tədqiq olunmuşdur.

Əvvəlcə o, EPR spektrlərini çəkərkən reaktorun yüngül çalxalanması hesabına partlayış baş verməsi zamanı müşahidə olunmuşdur. Prosesin kinoçəkilişi göstərmişdir ki, reaksiya 0,01 saniyədən az vaxtda gedir. Müxtəlif halogenli törəmələrlə sonrakı tədqiqatlar göstərdi ki, reaksiya maqneziumun halogenli karbohidrogenlə sokondensatının

örtüyünün qalınlığından asılıdır. Alınan nəticələr cədvəl 10.1-də verilir.

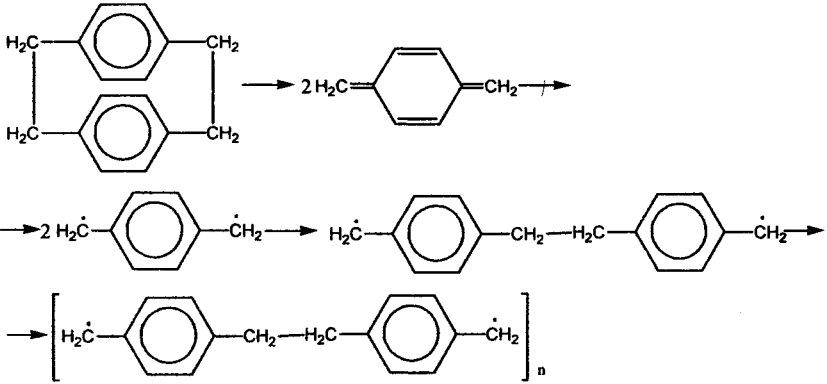
Cədvəl 10.1. Hallogenli karbohidrogenin təbiətinin və maqnezium ilə sokondensat örtüyünün qalınlığının kriopartlayışlı reaksiyalara təsiri (Sokondensləşmə sürəti $2 \cdot 10^6$ mol/s·sm², zərbə gücü $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ Co)

Sistem	Aşağı hədd, mkm	Yuxarı hədd, mkm
Mg – 1,2-C ₂ H ₄ Cl	20	90-100
Mg – C ₆ H ₅ Cl	90-110	220-270
Mg – C ₆ H ₅ J	35-40	120-140

Polimerlərlə stabilləşdirmə

Metalların və ya onları özündə saxlayan tərkiblərin nanohissəciklərindən ibarət materialların alınması onların yüksək aktivliyi səbəbindən çətindir. Son vaxtlar metalların nanohissəciklərinin stabilləşməsinin yeni üsulu təklif olunmuşdur. Bunun da mahiyyəti ondan ibarətdir ki, bu zaman monomerlər istifadə olunur ki, onlar da aşağı temperaturlarda polimerləşirlər. Tapılmışdır ki, soyuq səthə metal buxarları və p-ksilenin buxarını birgə sokondensləşdirdikdə və sonra sokondensatı 110-130 K-ə qədər qızdırdıqda və ya cive lampa ilə 80 K-də şüalandırdıqda metal atomları aqreqatlarına malik polimer örtük əmələ gəlir.

Polimerləşmə prosesi aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Polimer metal klasterləri stabilləşdirir.

Akril sırası monomerlərin müxtəlif metalların və xüsusən də gümüşün nanohissəciklərinin stabilləşməsində istifadəsi dəqiq və geniş öyrənilmişdir.

Vakuum altında iki müxtəlif metalın və üzvi birləşmənin buxarlarının aşağı temperaturu sokondensləşməsinə imkan verən qurğu yaradılmışdır ki, o da bimetallik kridisperslər almağa imkan verir. Gümüş-qurğuşun-metilakrilat (MA) sistemində bimetallik nanohissəciklərin sintezi ətraflı öyrənilmişdir. Gümüş-qurğuşun-metilakrilat sisteminin seçilməsi ona əsaslanır ki, gümüş-metilakrilat (Ag-MA) qurğuşun-metilakrilat (Pb-Ma) cütləri stabildirlər. Bimetallik qarışıq nanohissəciklərin kvant-kimyəvi qiymətləndirilməsi də bu seçimin doğru olduğunu təsdiq edir.

Aşağı temperaturu sokondensatın ləng (~1 saat) qızdırılması zamanı əmələ gələn Ag-Pb-MA üzvi zolları qırmızı-qəhvəyi rəngə malik olur və arqon mühitində bir neçə

gün davamlıdır. Paralel öyrənilən Pb-MA sistemləri də özlerini analoji aparır. Pb-MA və Ag-Pb-MA orqanozollarından onların kriosintezi zamanı buxarlanan MA-nı miqdarı olaraq kənarlaşdırmaq olar ki, bu da onu sübut edir ki, eksperiment şəraitində polimerləşmə getmir. Beləliklə, gümüşdən fərqli olaraq qurğuşun MA-nın polimerləşməsini inisiatorlaşdırmır. Bundan başqa, iki metallı sistem metilakrilatın polimerləşməsinə münasibətdə özünü Ag-MA kimi yox, Pb-MA kimi aparır. Belə fərqli xassə ya Pb-MA və Ag-MA ikili sistemindən üçlü Ag-Pb-MA sistemine keçdikdə nanohissəciklərin xassələrinin qeyri additiv dəyişməsi ilə, ya da gümüş atomları ilə inisiatorlaşdırılan MA polimerləşməsinin qurğuşun ilə səmərəli inhibitorlaşması ilə əlaqədardır.

Metilakrilat polimetilakrilata nəzərən nanohissəciklərin stabilizatoru kimi zəifdir. Odur ki, qurğuşunun nanohissəcikləri və Ag-Pb bimetallik hissəcikləri üzvi zollarda aqreqatlar əmələ gətirirlər. Elektronmikrofotoqrafiyada bu, yaxşı görünür. Hər iki halda hissəciklərin ölçüləri 5 nm-dən çox olmur, başqa sözlə, analoji şəraitdə alınan gümüşün nanohissəciklərinin diametrindən (7-15 nm) kiçik olur.

Mezogenlərlə stabilizasiya.

Mezamorf və ya mayekristallik vəziyyətdə maddələr öz xassələrinə görə bərk kristallik və izotop-maye arasında aralıq yer tutur. Maye kristallar və ya mezogenlər mayələrin axıcılığına malikdirlər, eyni zamanda kristallar üçün tipik olan istiqamətlənmiş, bəzi hallarda isə transilyasiyalı uzaq

intizamlılığı saxlayırlar. Maye kristallarda kimyəvi çevrilmələrin öyrənilməsi kimyəvi reaksiyaların selektivliyini və sürətini idarə etmək imkanını genişləndirir.

Vakuumda spektral kriostatların soyudulan səthinə komponentlərin buxarlarının birgə kondensləşməsi ilə sianobifenilləri (SB) gümüş hissəciklərinə malik örtükləri alınmışdır. Bir sıra hallarda spektral nəticələri yaxşılaşdırmaq üçün nümunələr inert komponentin, məsələn, normal parafinin – dekanın artıqlığı şəraitində sokondensləşməsi aparılmışdır. Buxarlanan komponentlərin kondensləşmə sürətləri 10^{14} - 10^{16} mol/(s·sm²) həddində dəyişmişdir, örtük nümunələrinin qalınlığı 2-100 mkm olmuşdur. Metal : SB nisbəti buxarlandırıcı nüvəciklərin xüsusi kalibrləşməsinin köməyi ilə tənzimlənir və 1:1-dən 1:100 diapazonuna qədər dəyişir. Alınan nümunələrin kimyəvi analizi gümüşün ditiazon ilə kompleksinin ekstraksiyalı-fotometrik təyininin köməyi ilə aparılır. Üç qat sistemlər dekanın 100-1000 mol artıqlığı şəraitində gümüş və SB-nin buxarlarının birgə kondensləşməsi ilə alınmışdır.

Metallik gümüş və sianbifenilin buxarlarının aşağı temperaturlarda birgə kondensləşməsi ilə alınan və otaq temperaturuna qədər qızdırılan nümunələr nanokompozit materiallar olub, sianobifenil matrisasında stabilləşmiş gümüş nanohissəciklərdən ibarətdir.

10.2. Nadir torpaq elementlərinin reaksiyaları

Lantanoidlərin və ya nadir torpaq elementlərinin (NTE) nanokimyası hələ kifayət qədər öyrənilməmişdir. Lantanoidlər çox elektronlu sistemlər olub, onlara kvant-kimyəvi baxış zamanı bir sıra çətinliklər yaranır ki, bu da hesablanmış (nəzəri) və təcrübi məlumatların müqayisəsini çətinləşdirir.

Hazırda nadir torpaq elementlərinin tədqiqatlarının aktivləşməsi müşahidə olunur. Bu, ən azı iki səbələ bağlıdır. Birincisi, dövrü sistemin elementlərindən onlar ən az öyrənilən elementlərdirlər. İkincisi, NTE klasterləri və onların iştirak etdikləri materiallar unikal optiki, maqnit və katalitik xassələrə malikdirlər.

Keçən əsrin 90-cı illərinin əvvəllərində itterbiumun, lantanın, qadoliniyumun 1,3,5-tritretbutilbenzol ilə sıfır valentli metal üzvi birləşmələri alınmışdır. Çıxım 50 %-ə yaxın olmuş və sabillik 100 °C-ə qədər saxlanılmışdır. Birləşmə "sendviç" quruluşuna malik olmuşdur. Qadoliniyumun birləşməsinin quruluşu rentgen-struktur məlumatlarına əsasən müəyyən edilmişdir. Nd, Tb, Ho ilə stabil La, Pr, Sm ilə qeyri qətil birləşmələr alınmışdır.

Ehtimal olunur ki, metallar asan əldə olunan d^2S^1 vəziyyətinə malik olmalıdırlar. Qeyri sabillik uyğun metalın atomunun böyük kovalent radiusu ilə əlaqədar ola bilər. Komplekslərin maqnit xassələrinin tədqiqi irəli sürülən ehtimalı və sxemi təsdiq edir. Belə ki, lantanoidin valent elektronlarından yalnız üçü benzol nüvəsi ilə əlaqədə iştirak

edir, digər elektronlar isə f – təbəqədə qalır.

Dövri sistemdə lantanoidlər özlərinin $4f^n6s^2$ spesifik konfigurasiyasına görə ayrıca qrup kimi göstərilir. Keçid elementlərinin d – orbitallarının dolmasından fərqli olaraq $4f$ orbitalının dolması kimyavi xassələrə təsir etmir. Buna səbəb f – orbitalının kiçik ölçülü olması və onun dolmuş $5s$ – və $5p$ – orbitalları ilə qüvvətli ekranlaşmasıdır. Lantanoidlərin hamısı asanlıqla müsbət oksidləşmə dərəcəsi əmələ gətirirlər. Sıranın əksər üzvləri üçün $+3$ oksidləşmə dərəcəsi xarakterikdir, baxmayaraq ki, Sm və Eu $+2$ oksidləşmə dərəcəsinə, malik olur. Samariumun nano hissəcikləri üçün müəyyən edilmişdir ki, 13-dən az atomlara malik klasterlərdə valentlik 2-yə 13-dən çox atomlar olanlar da isə 3-ə bərabərdir. Lantanoidlərin elektron quruluşunun spesifikliyi onların iştirak etdikləri metal üzvi birləşmələrə və komplekslərə bir sıra xüsusiyyətlər verir:

- lantanoidin f – orbitalı ilə liqandın molekulyar orbitalının səmərəli qapanması olmadığından əsasən ion kompleksləri əmələ gəlir:

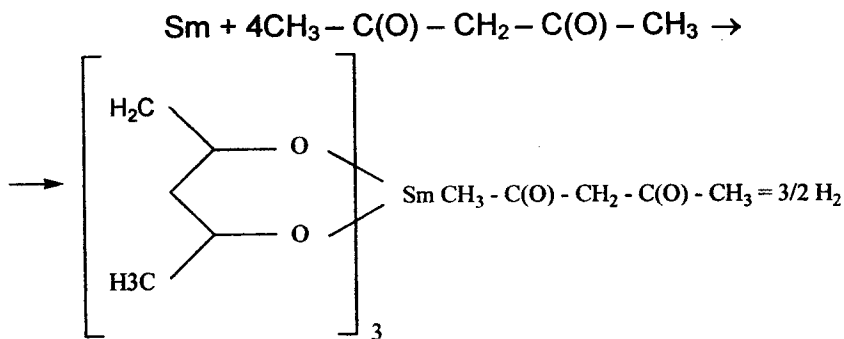
- metal – liqand əlaqəsinin qeyri kovalent təbiəti orbital simmetriyasının saxlanması qadağasını aradan götürür və yeni tip reaksiyaları həyata keçirməyə imkan verir.

Litium, natrium, maqnezium, samarium və itterbiumun aseton ilə reaksiyaları göstərmişdir ki, kriosintez şəraitində litium və natrium pinokonat əmələ gətirir, kompakt metallar enolyat əmələ gətirməklə reaksiyada iştirak edir.

Samarium və itterbium kriosintezdə pinokonatlar əmələ

gətirir, kompakt vəziyyətdə bu metallar otaq temperaturunda aseton ilə reaksiyaya girmir. Yüksək birinci ionlaşma potensialına malik olan maqnezium aşağı temperaturlarda enolyat, otaq otaq temperaturunda isə pinokonat əmələ gətirir.

Samarium və itterbiumun asetil aseton ilə də reaksiyası tədqiq olunmuşdur. Samarium və ya itterbium 80 K-də səthə asetilaseton ilə birgə kondensləşdikdə (metal – liqand nisbəti 1 : (20-500) olduqda) açıq qəhvəyi örtük (təbəqə) alınmışdır. 130-135 K-ə qədər qızdırıldıqda onlar rəngsizləşir və samarium triasetilasetonatin bir molekul asetilaseton ilə addukt şəklində alınması müşahidə olunur:



Məhsulun tərkibi element analizi və İQ – spektroskopiya ilə sübut olunmuşdur.

10.3. Aktivlik, selektivlik və ölçü effektləri

Olduqca aşağı temperaturlarda reaksiyalar.

Inert matrisa və olduqca aşağı temperatur metal atomlarının xassələri haqqında qiymətli məlumat almağa imkan verir. Aqreqasiya nəticəsində metal atomlarından klasterlər və nanohissəciklər formalaşır. Atomların inert matrisa üzərində ilkin optiki və diffuziya xassələrinin bilinməsi nanohissəciklərin əmələ gəlmə və stabilləşmə prosesini başa düşməyə imkan verir. Metal atomlarının reaksiya qabiliyyətliyi, klaster əmələ gətirməyə meylliliyi onların mühit ilə qarşılıqlı təsiri ilə müəyyən olunur.

Maqneziumun atomlarının dimerlərinin, trimerlərinin və daha iri hissəciklərinin aktivliyi CCl_4 , trixlorflüormetan və trixlorometan ilə qarşılıqlı təsir zamanı tədqiq olunmuşdur.

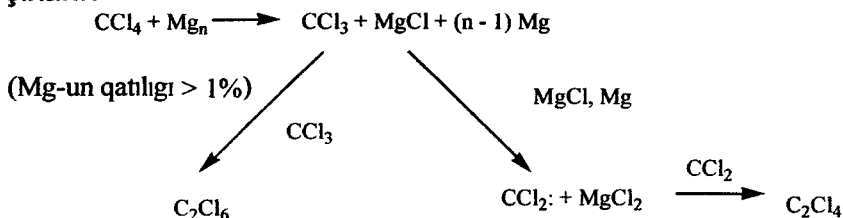
Elektron spektroskopiyasının tətbiqi müxtəlif ölçülü maqnezium hissəciklərinin nisbi dəyişməsini izləməyə imkan vermişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, CCl_4 ilə reaksiya zamanı maqnezium hissəciklərinin aktivliyi aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:

$\text{Mg}_2 > \text{Mg}_3 > \text{Mg}_4 > \text{Mg}$. İQ spektr məlumatlarına əsasən maqnezium $-\text{CCl}_4-$ arqon sistemində heksaxloreten və tetraxloretilen əmələ gəlir.

Alınan nəticələr göstərir ki, aşağı və olduqca aşağı temperaturlarda reaksiyaların mexanizmləri fərqlidir. Olduqca aşağı temperaturlarda maqnezium hissəciklərinin karbon-hallogen əlaqəsinə daxil olması müşahidə edilmişdir. Nəzəri

qiymətləndirilmələrə əsasən ehtimal olunur ki, iki xlor atomunun (eyni zamanda və ya ardıcıl) qopması və dioxlorkarbenin maqnezium xlorid ilə kompleksinin əmələ gəlməsi baş verir. Kompleksin sonrakı çevrilmələri son məhsulların aşağıdakı sxem üzrə əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır:



Nanokimyayın inkişafı üçün hissəciklərin ölçülərinin onların reaksiya qabiliyyətlərinə təsiri birinci dərəcəli əhəmiyyət kəsb edir. Q.B.Sergeev belə hesab edir ki, eyni ölçülü, amma müxtəlif təbiətli hissəciklərin aktivliklərinin müqayisəsi də az əhəmiyyət kəsb etmir. Belə müqayisə samarium və maqnezium atomları və kiçik klasterləri üçün aparılmışdır. Müqayisənin belə seçimi ona əsaslanmışdır ki, kompakt maqnezium və samarium adi temperaturlarda hallogenlərlə eyni qaydada reaksiyaya girərək metal üzvi birləşmələr əmələ gətirirlər.

Maqnezium və samarium hissəciklərinin müxtəlif liqondlarla qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gələn məhsullar 10.3.1-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 10.3.1. Liqandlarla 10-40 K-də maqnezium və samarium hissəciklərinin reksiya məhsulları

Metal hissəcikləri	Liqand		
	CO ₂	C ₂ H ₄ , C ₂ D ₄	CH ₃ X, X=Cl, Br
Mg	Mg ⁺ CO ₂ ⁻ matrisasının soyudulması	Mg(C ₂ H ₄) ₂ həlqəsi matrisa soyudulduqda	CH ₃ MgX şüalandırma zamanı (λ=280 nm)
Mg ₂₋₄	Mg ⁺ CO ₂ ⁻ birgə kondensləşmə zamanı		CH ₃ MgX şüalandırma zamanı (λ>300 nm)
Mg _x	Mg ⁺ CO ₂ ⁻ matrisasının soyudulması		
Sm	Sm ⁺ CO ₂ ⁻ , CO, SmCO ₃ matrisasının soyudulması	Sm(C ₂ H ₄)-(C ₂ D ₄) və Sm(C ₂ H ₄) ₂ -(C ₂ D ₄) ₂	Metan birgə kondensləşmə zamanı
$\frac{Sm_2}{Sm_x}$	Sm ⁺ CO ₂ ⁻ , CO, SmCO ₃ birgə kondensləşmə zamanı	kompleksləri	

Matrisa təcridi şəraitində ikiqat sistemlər nümunəsində göstərilmişdir ki, samarium və maqneziumun klasterləri atomlarına nəzərən CO₂ və etilen daha aktivdirlər. Maqnezium – CO₂ sistemində yalnız ion-radikal cütü əmələ gəlir. Müqayisə oluna bilən şəraitlərdə samarium –CO₂ sistemində ion-radikal cütü ilə yanaşı CO və samarium karbonat da əmələ gəlir. Maqnezium və samariumun etilen ilə kompleksləri də fərqlənir.

CCl₃, CH₃Br ilə maqnezium hissəcikləri olduqda aşağı

temperaturalarda reaksiya zamanı karbon-hallogen əlaqəsinə daxil olurlar və Qrinyar reagenti əmələ gətirirlər. Samarium hissəcikləri analogi şəraitlərdə metilxloridi və metilbromidi metana qədər reduksiya edir.

Lakin, üçqat sistemlər üzrə (metal-CO₂- etilen) nəticələr spesifikliyin və yüksək seçiciliyin olmadığını göstərir.

Kimyada, xüsusən də sərbəst radikallar kimyasında məlumdur ki, analogi reaksiyalarda daha aktiv hissəciklər az selektivliyə və əksinə, az aktivlər daha daha yüksək selektivliyə malik olurlar. Samariumun və maqneziumun qarışıq liqandlarla reaksiyalarının nəticələri göstərir ki, metalların nano ölçülü hissəcikləri üçün aktivlik və selektivlik bir mənalı şəkildə əlaqəli deyil.

Uyğun olaraq, nanokimyada hissəcikdə atomların sayının reaksiyanın getməsinə təsiri problemi ilə yanaşı (ölçü effekti) aktivlik və selektivlik problemi də müəyyənləşdirilməlidir.

11. KİMYƏVİ NANOREAKTORLAR

Metalların nanohissəciklərinin fiziki-kimyəvi xassələrinin və reaksiya qabiliyyətlərinin tədqiqatları aktiv inkişaf edir. Əsas diqqət təcrübi üsulların təkmilləşdirilməsinə və kvant kimyası və molekulyar dinamikadan istifadə etməklə onların kombine olunmasına yönəlmişdir. Ölçüləri 1nm-dən kiçik olan nanohissəciklərin kriokimyəvi sintezinin müxtəlif variantları da inkişaf etməlidir.

Metalların klasterlərinin və hissəciklərinin yüksək aktivliyi ilk növbədə səth əlaqələrinin kompensasiya olunması ilə əlaqədardır ki, bu da tədqiqatçılar üçün hissəcikləri aqreqasiyadan qorumaq işində ciddi problemlər yaradır. Metalların atomları, klasterləri və hissəcikləri sərbəst və ya liqandsız və izolə olunmuş və ya solvatlaşmış vəziyyətdə olur. Təbiidir ki, belə hissəciklərin stabilliyi və aktivliyi də fərqli olacaqdır. İlk hissəciklərin reaksiya məhsullarına çevrilməsi bir qayda olaraq kimyəvi reaksiyanın aktivləşmə enerjisi adlanan potensial səddi kəçməklə əlaqədardır. Belə səddin olması onunla bağlıdır ki, hər bir kimyəvi hissəcik – molekul, radikal, atom, ion energetik cəhətdən bu və ya digər dərəcədə davamlı sistemdir. Reaksiyaya giren hissəciklərin yenidən qurulması ayrı-ayrı kimyəvi əlaqələrin zəifləməsinə və ya qırılmasını tələb edir ki, buna da enerji sərf etməkdir.

M+L sxemi üzrə alınan sistemlər tarazlıqda olurlar. Arrhenius qanununa görə temperatur aşağı düşdükcə

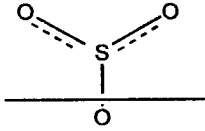
reaksiyanın sürəti azalır. Aktiv hissəciklərin və ionların liqandlarla qarşılıqlı reaksiya məhsullarının stabilləşməsi üçün aşağı temperaturların tətbiqi buna əsaslanır. Aydınır ki, hissəcik nə qədər aktiv olursa, onun stabilləşməsi üçün bir o qədər aşağı temperatur tələb olunur. Nanohissəciklərin tətbiqində aşağı temperaturlu sokondensləşmənin üstünlüyü aşağıdakılarla əlaqədardır:

- metalların seçilməsinin qeyri məhdudluğu;
- ion tipli əlavələrin və oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının məhsullarının alınması;
- inert matrisalarda atomların və kiçik klasterlərin və aktiv matrisalarda onların reaksiyalarının öyrənilməsi imkanı.

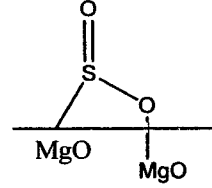
Beləliklə, aşağı və olduqca aşağı temperaturlarda biz real nanokimyə əldə edirik.

İnert matrisada 1000 dəfə durulaşmış halda əksər metalların atomların 4-10 K-də stabilləşirlər.

Nanokristallar səthi yaxşı inkişaf etmiş hissəcik kimi müxtəlif məlekulları yüksək adsorbsiya etmək qabiliyyətinə malik olur. Məsələn, MgO nanokristalları otaq temperaturunda və 200 mm civə sütunu təzyiqində 1 nm^2 səthə 6 molekul SO_2 xemosorbsiya etdiyi halda mikrokristal 1 nm^2 sahəyə yalnız 1,8 molekul, SO_2 xemosorbsiya edir. Bundan başqa nanokristallar üzərində tək əlaqələrin, mikrokristallarda isə iki əlaqənin yaranması üstünlük təşkil edir. Bu, iki tip kristalların morfologiyasının xüsusiyyətləri ilə izah edilir və sxematik olaraq aşağıdakı strukturlarda verilir:



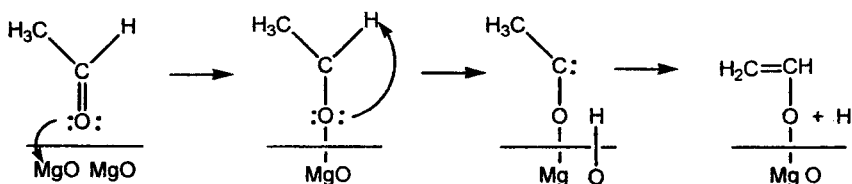
20 mm civə sütünə
təzyiqdə mono təbəqə
adsorbsiya edən
nanohissəcik



20 mm civə sütünə
təzyiqdə 1/3
mono təbəqə əmələ
gətirən mikrokristal

Təzyiq artdıqda mikrokristallar üzərinə adsorbsiya olunan molekulların əlaqəsi zəifləyir ki, nəticədə müəyyən qarşılıqlı təsir istiqaməti üstünlük təşkil etdiyindən nizamlı və sıxlaşmış multi təbəqə əmələ gəlir. Beləliklə, adsorbsiya üçün də kristalların forması və ölçüləri əhəmiyyət kəsb edir. Anoloji xüsusiyyətlər turşu xassəsinə malik digər qazların da (CO_2 , HCl , Br , SO_3) MgO nanokristalları üzərinə adsorbsiyası zamanı da müşahidə olunmuşdur. Lakin, yüksək təzyiqdə çox təbəqəli adsorbsiya getdiyi zaman mikrokristalların səthinin nizamlılığı daha böyük əhəmiyyət kəsb edir. Ehtimal olunur ki, adsorbsiya prosesində polyarlaşma və morfologiya dəyişir. Belə hallarda maqnezium oksidə stexiometrik prosesin iştirakçısı kimi baxmaq olar. Ölçülər 4 nm olan maqnezium oksid kristallarında ionların 30 %-dən çoxu səthdə cəmlənir. SO_2 monotəbəqəsinin adsorbsiyası zamanı məhz bu maqnezium oksid ionları istifadə olunur, başqışq sözlə, qaz-bərk cism adi reaksiyası reallaşır.

Aldehidlər, ketonlar və spirtlərlə qarşılıqlı təsir zamanı maqnezium oksid nanokristalları üzərində destruktiv adsorbsiya prosesləri baş verir. Aldehidlərlə maqneziumun nanooksidinin reaksiyası ekzotermikdir və demək olar ki, hər bir mol oksid üzərində təxminən mol aldehid destruktiv adsorbsiyaya məruz qalır. Ehtimal olunur ki, reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Uyğun olaraq, metalların nanokristallik oksidləri və onların yüksək aktivlikli və polyar səthləri yeni, faydalı xassələrə malikdirlər. Nanokristallik oksitdlər, xüsusi halda MgO xlorlaşmış adduqtlar tətbiq olunarkən müxtəlif bakteriyaları, virusları, o cümlədən sporları və toksinləri məhv etmək üçün istifadə edilmişdir.

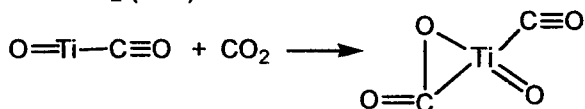
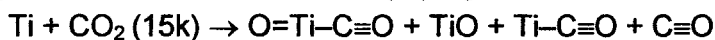
Son illər maqnezium hissəciklərinin öyrənilməsi yenidən nəzəriyyəçilərin diqqətini cəlb etmişdir. Bu, hər şeydən əvvəl onunla əlaqədardır ki, bir çox elementlərdən fərqli olaraq maqneziumun böyük olmayan hissəcikləri (dimer, trimmer, tetramer) zəif Van-derVaals qüvvələri ilə əlaqələnir ki, bu da maqneziumun atomunun S əsas vəziyyətinin kvazi bağlı xarakteri ilə əlaqədardır.

Sıxlıq funksional metodu ilə hesablamalar göstərmişdir

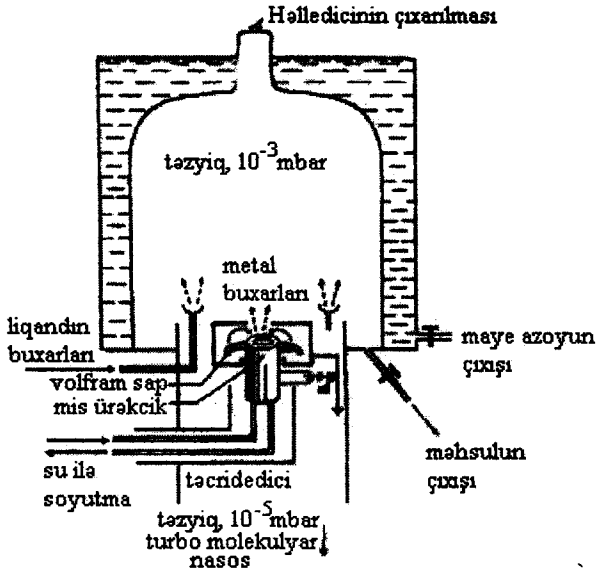
ki, Mg₃ hissəcikləri bərabər tərəfli üçbucaq şəklindədir və əlaqələnmə enerjisi 0,14, Mg ilə 0,3 eV həddindədir. Atomlar arası əlaqənin uzunluğu Mg₃-də 329, Mg₄-də 309 nm həddində olur.

11.1. Dövri sistemin III-VIII qruplarının keçid elementləri

Bu qrupa titan, vanadium, xrom, molibden, manqan, niobium, volfram və s. kimi əhəmiyyətli elementlər daxildir. Bu elementlərin reaksiyalarından CO₂ ilə qarşılıqlı təsir daha dərin öyrənilmişdir. Ti və III-VII qrupun bəzi elementləri CO₂ ilə birgə kondensləşdikdə elektron keçidi baş verir və metal C-O əlaqəsinə daxil olur. O-M-CO tipində əmələ gələn aralıq birləşmə sonradan CO₂ ilə reaksiyaya girə bilər:



Metalların və müxtəlif üzvi birləşmələrin buxarlarının aşağı temperaturlu birgə kondensləşməsi prosesi kimyaçılar tərəfindən qeyri-adi xassələrə malik, yeni metal üzvi birləşmələrin alınmasında aktiv istifadə olunur. Bu istiqamətdə müxtəlif ölkələrin alimləri uğurla işləyir. Oksford universitetində işlənilib hazırlanmış qurğunu nümunə göstərmək olar (şəkil 11.1).

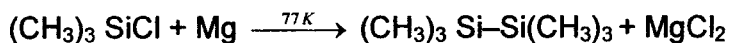


Şəkil 11.1. Metalüzvi kriokondensatların preparativ alınması üçün qurğu

Onun köməyi ilə bir neçə saat iş ərzində qramlarla miqdarda maddə almaq olar. Oxşar qurğu nadir torpaq elementlərinin birləşmələrini almaq üçün istifadə edilmişdir. Yapon tədqiqatçıları daha sadə üsul tətbiq edirlər. Məye azot ilə soyudulan bir litirlik tutumda liqənd buxarlandırılır və divarda kondensləşdirilir. 60 dəqiqəyə yaxın müddətdə saxlanılır, tədricən, yavaş-yavaş qızdırılır və analiz olunur. Bir qayda olaraq yeni metal üzvi birləşmə alınır.

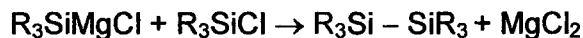
Burada bir daha oxşar nanokimyəvi eksperimentlərin incəlikləri qeyd olunması vacibdir. Yapon tədqiqatçıları

silisiumun müxtəlif törəmələrinin Co və Ge ilə qeyd olunan metodika şəraitində reaksiyalarını öyrənmiş, Si-Cl və Ge-Cl əlaqələrinə onları daxil etməklə onları müxtəlif reaksiyalara cəlb etmişlər. Eyni zamanda onlar maqneziumun $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ilə qarşılıqlı təsiri zamanı maqneziumun Si-Cl əlaqəsinə daxil olmasını müşahidə etməmişlər. Molekulyar dəstələr rejimində göstərilmişdir ki, Mg və $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -in birgə kondensləşməsi zamanı Qrinyar reagentinin silisiumlu analoqu alınır. Klassik üzvi kimyanın şəraitlərində belə reaksiya getmir. Rəqabətli reaksiyaların aşağıdakı sxemi təklif olunmuşdur:



Qrinyar reagentinin analoqunun alınmasını R_3SiMgCl -in su buxarı, HCl, üçlü butil spirti ilə reaksiyaları təsdiq edir. Bu qarşılıqlı təsirlər nəticəsində alınan R_3SiH Si-H əlaqəsinin xarakterik $\gamma=2120\text{ sm}^{-1}$ tezliyi ilə müəyyənləşdirilmişdir.

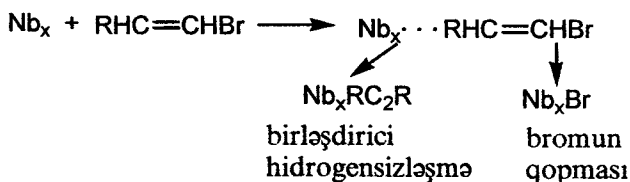
Reaksiyanın mümkün olan mexanizmi:



Çox ehtimal ki, xlor silanlarla maqneziumun klasterləri reaksiyaya girir.

Niobiumun misalında reaksiyaların getmə istiqamətinə hissəciklərin ölçülərinin təsiri göstərilmişdir. Liqandın klasterlə qarşılıqlı təsiri zamanı iki müxtəlif məhsul əmələ gətirməklə reaksiyaya girə bilən kompleks əmələ gəldikdə belə təsir

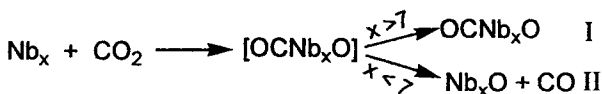
müşahidə olunur. Bu zaman istiqamətlərdən biri energetik və ya sferik baxımdan digərindən əlverişlidirsə, onda klasterlərin ölçülərindən asılı olaraq məhsulların paylanmasında dəyişiklikləri gözləmək olar. Hallogenolefinlərlə niobium hissəciklərinin qarşılıqlı təsiri zamanı həqiqətən də belə hadisə müşahidə olunur:



Göstərilmişdir ki, böyük klasterlər $\text{Nb}_x\text{RC}_2\text{R}$ əmələ gəlməsinə səbəb olur. Yəqin ki, bu, o deməkdir ki, kiçik klasterlərin bromla hücumu daha asandır. Öz növbəsində böyük klasterlər güman ki, ikiqat əlaqə ilə asanlıqla π -kompleksi əmələ gətirir ki, bu da hidrogensizləşdirməyə kömək edir.

Niobium klasterlərinin CO_2 ilə qarşılıqlı təsiri zamanı hissəciklərin ölçülərinin reaksiyanın istiqamətinə təsirinin digər maraqlı nümunəsi müşahidə olunmuşdur.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Uyğun olaraq kiçik klasterlər ($x=3-7$) Nb_xO -nun,

böyüklər isə OCNbxO-nun əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Qeyd olunan misallar nanohissəciklərin reaksiya qabiliyyətliyi ilə bağlı olan bir sıra suallara aydınlıq getirir, digər tərəfdən də digər problemlər qaldırır.

Niobiumun nanohissəciklərinin alınması üçün istifadə olunan üsulda bir sıra məqamlar var ki, gedən reaksiyalara təsir edə bilər. Üsulun ciddi çatışmazlığı odur ki, klasterlərin temperaturları məlum deyil, reaksiya gedişində böyük klasterlər

$Nbx+Rx \rightarrow NbyR + NbX$ sxemi üzrə fraqmentləşə bilər. Belə proses toqquşmalara və reaksiyalara təsir edəcəkdir.

Qeyd edək ki, topladan buraxılan dəstələrin tətbiqi ilə Nbx hissəcikləri alınır ki, bu hissəciklərdə $x=5-20$ həddində olur.

Nbx hissəcikləri lazer buxarlanması səsden iti sürətli genişlənmə ilə birgə tətbiqi ilə alınmışdır.

İmpuls üsulu və 3-5 atmosfer helium təzyiqi istifadə olunmuşdur.

Helium ilə toqquşmalar niobiumun qaynar atomlarını soyutmuş və onların sürətini azaltmışdır.

Niobium ilə bağlı bir neçə ümumi qeydlər də etmək olar. Nbx klasterlərinin tsikloheksan, tsikloheksen, tsikloheksadien kimi karbohidrogenlərlə qarşılıqlı təsiri sübut edir ki, onlar doymamış əlaqələrə münasibətdə həssasdırlar. Böyük olmayan klasterlər doymuş karbohidrogenlərlə reaksiyaya girmirlər, amma, intensiv olaraq alkenləri və dienləri hidrogensizləşdirirlər.

X=1-3 olan Nb_x klasterləri üçün Nb_x-C₆H₆ kompleksləri müşahidə olunmuşdur. x=4-9 olan böyük klasterlər üçün ionlar üstünlük təşkil edir(xüsusən də x=9 olduqda)

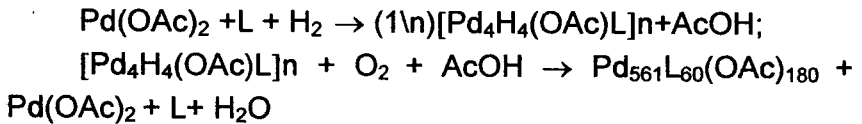
Odur ki, böyük klasterlər benzolu daha intensiv olaraq hidrogenləşdirir və Nb-C əlaqəsi əmələ gətirir, karbidə bənzər strukturlar yaradır.

11.2. Dövri sistemin VIII qrup elementləri

VIII qrupun tipik nümayəndələri dəmir, kobalt, nikel, rutenium, rodium, palladium, osmium, iridium və platindir.

Palladiumun nümunəsində müəyyən sfexiometrik tərkibli nanohissəciklərin alınması üçün əhəmiyyətli işlər tsikli həyata keçirilmişdir. Pd₅₆₁ L₆₀(OAc)₁₈₀ tipli hissəcik identifikasiya olunmuşdur.

L-1,10-fenantrolin və OAc qrupu liqand örtüyü yaradır. Palladium klasterinin formalaşması iki mərhələdə gedir:



Alınan palladium hissəcikləri "sehirli" hissəciklər sırasına aid edilir, çünki, ciddi müəyyən sayda metal atomlarına (13,55,147,309,561...) malik olur. Belə saylar kubooktaedrik klasterlərin tam dolmuş təbəqələrinə uyğun gəlir.

561 palladium atomuna malik hissəciklərin alınması müxtəlif sayda dolmuş təbəqələrə malik palladium

klasterlərinin sintezi sahəsində işləri sürətləndirdi. Müəyyənləşdirilmiş sayda atomlara malik hissəciklərinin sintezi mexanizmi sona qədər müəyyənləşdirilməmişdir. Belə hesab olunur ki, Pd561 nüvəli klasterlər alınarkən metallik hissəcik kristal qəfəsini termiki emalın sonunda, onun ikosaedr formasına malik olduğu halda formalaşdırır.

Metalların və müxtəlif liqandların buxarlarının birgə kondensləşməsi üsulunun tətbiqi ilə metal və element üzvi birləşmələrin sintezinin yeni istiqaməti yaranmışdır. Bu sahədə çoxlu sayda istiqamətlər var və onlardan metalların dispers solvatlaşmış atomlarının alınması haqqında qısa məlumat verməyi məqsədə uyğun hesab etdik. Adətən sintez 77 K temperaturda aparılır. Belə sokondensatları qızdırdıqda metal atomları miqrasiya olunaraq klasterlər və nanohissəciklər əmələ gətirir. Klasterlərin böyüməsi böyüyən klasterlərin mühitin materialları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası ilə rəqabətdə olur.

Alınan hissəciklərin ölçülərinin müəyyən tənzimlənməsi matrisa materialının (ksenon, karbohidrogenlər, aromatik birləşmələr) seçilməsi və qızdırılma şəraitləri ilə tənzimləne bilər. Buna baxmayaraq bu üsul yeni katalitik və bimetallic sistemlərin alınması üçün olduqca əlverişli üsul oldu. Hazırda tədqiqatçılar Mx hissəciklərinin fiziki xassələrinə çox diqqət yetirirlər. Məsələn, klasterin ionlaşma enerjisinin dəyişməsi ilə onun ölçülərinin dəyişməsinin monoton olmadığı müşahidə edilmişdir. Dəmirin dimerinin və trimerinin ionlaşma enerjisi uyğun olaraq 5,9 və 6,4 eV həddindədir. Amma, Fe 9-12

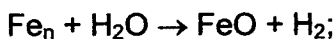
hissəcikləri üçün enerji 5,9 eV- α qədər azalır.

Qeyd edək ki, Fe, CO, Ni-in maqnit xassələri həm də onların ölçülərindən asılıdır.

Fe_n ilə H₂-in reaksiyasının hissəciklərin ölçüsündən və qızdırılma temperaturundan asılılığı öyrənilmişdir. Maraqlı hadisə müşahidə olunmuşdur: Klaster-helium axınının temperaturunun artırılması hissəciklərin aktivliyinin azalmasına səbəb olmuşdur. Mümkündür ki, bu, onunla əlaqədardır ki, klasterlərin ilkin inkişafı kinetik nəzarət olunur və bu səbəbdən də ehtimal ki, daha defektli və buna görə də daha aktiv klasterlər əmələ gəlir.

Qızdırıldıqda klaster digər forma ala bilər, məsələn daha termodinamiki stabil struktura keçə bilər və bu forma daha az aktiv ola bilər. Hissəciklərin ölçüləri dəyişdikcə Fe_n-in H₂ ilə qarşılıqlı təsir aktivliyi və adsorbsiya olunmuş NH₃ və H₂O-nun əlaqələnmə enerjisi azalır.

Görünür ki, təsvir olunan hadisələrin hamısı eyni başlanğıca malikdir və çılpaq klasterin strukturdakı dəyişikliklər hesabına yaranır. Fe_n (n=2-165) üçün NH₃ xemosorbsiya olunmuş NH₃ -ə malik nümunələr metastabil strukturların mövcudluğunu göstərir. Fe_n hissəciklərinin O₂, H₂O və CH₄ ilə reaksiyaları da tədqiq olunmuşdur:



Bundan başqa qeyd olunmuşdur ki, dəmir atomları reagentlərin heç biri ilə reaksiyaya girmir, hissəciklərin ölçüləri

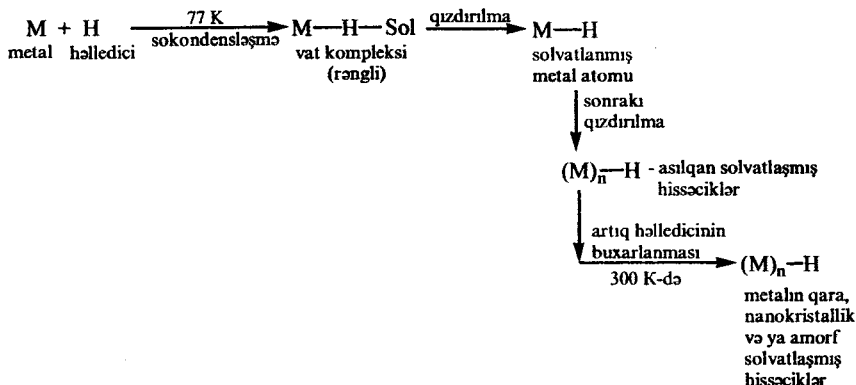
artdıqca isə onun aktivliyi artır. Amma, 6 və daha çox demir atomuna malik hissəciklər üçün belə asılılıq yox olur.

Nəzarət olunan formalı nanohissəciklərin və nanomaterialların kimyəvi sintezi hələlik geniş yayılmamışdır. Yalnız bəzi işlər məlumdur ki, ölçüləri 20 nm-dən kiçik olan heterostrukturlar alınmışdır. Heterodimerlərin də sintez üsulu təklif olunmuşdur. Fe_3O_4 -Ag heterodimerlərini almaq üçün əvvəlcə Fe_3O_4 nanohissəcikləri hazırlanır. Sonra onlar heksan və ya dixlorbenzolda həll olunur və alınan məhlulu gümüş nitratin suda məhluluna əlavə edilir, sonra ultrasəs ilə işlənir. Ehtimal olunur ki, ultrasəsin təsiri ilə mayelər sərhəddində özünü təşkil prosesi gedir. Bu zaman səthdə bir neçə Fe(II) yeri Ag^+ ionunun reduksiya olunduğu katalitik mərkəz rolunu oynayır. Reaksiya başladıqdan 30 dəqiqə sonra sentrifuqa ilə ayrılan üzvi təbəqə yaxşı dispersləşmiş və ölçüləri 13,5 nm olan Fe_3O_4 -Ag heterodimerləri də alınmışdır. Bu üsulun üstünlüyü odur ki, gümüşü müxtəlif bimolekullarla əlaqələndirmək olar.

Platin klasterləri üzərində etandan daha ağır olan karbohidrogenlərin reaksiyaları öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, klasterin ölçüləri artdıqca dehidrogenləşmə dərəcəsi də artır. Məsələn, tsikloheksan götürüldüyü halda $(C_6H_6)_2 Pt_n$ tipli benzol diadduktu əmələ gəlir və 6 molekul hidrogen ayrılır. eyni zamanda benzol özü də 3 və daha çox platin atomuna malik hissəciklər üzərində dehidrogenləşə bilər. Platin hissəciklərinin karbohidrogen ilə reaksiyaya girdiyi temperatur 300-600 K və reaksiya müddəti 100 mks-dir.

Matrisada və soyuq mayelərdə kimyəvi çevrilmələrə baxaq. Aşağı temperaturlar, qeyd edildiyi kimi metal atomlarının klasterlərin və nanohissəciklərin stabiləşməsi və tədqiqi üçün təbii şəraitdir. Amma bunun da öz problemləri var və bu da onunla əlaqədardır ki, yalnız olduqca aşağı temperaturlarda (4-10 K) biz sərbəst və ya liqandsız klasterlər haqqında danışa bilərik və bu da yalnız arqon kimi inert mühitdə mümkündür. Qaz fazadan fərqli olaraq maye fazada solvatlanmış hissəciklər olur ki, bu da təbii ki, onların kimyəvi aktivliyinə təsir edir.

Aşağıda üzvi mühitlərdə metalların solvatlanmış hissəciklərinin ümumi mərhələli sxemi verilir:



Sokondensləşmə prosesinin birinci mərhələsi 77 K-də gedir. Bu halda adətən solvatlanmış kompleks əmələ gəlir və yükün ötürülməsi hesabına rəngli olur.

Kriokimyada belə komplekslər olduqca böyük əhəmiyyət

kəsb edir. Onlar iki komponentli sistemi bir komponentli sisteme çevirir və diffuziya məhdudiyətlərini aradan qaldırır. Əksər hallarda aşağı temperaturlarda kimyəvi reaksiya kompleksiz getmir. İkinci mərhələ qızdırılma mərhələsidir və M-məhlul sisteminin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Üçüncü mərhələ sonrakı qızdırılma mərhələsidir və maye filə bənzər ölçülü mühitdə yerləşən Mn klasterlərin formalaşmasına gətirib çıxarır. Nəhayət, sonuncu-dördüncü mərhələ-həllədicinin artığının kənarlaşdırılması və Mn-həllədicisi tipində sistemin alınmasıdır. Bu kristallıq və amorf vəziyyət ola bilər. Bu proses çox vaxt təkcə metal klasterlərin əmələ gəlməsi ilə yox, həm də onların həllədicisi ilə reaksiyaları ilə də müşayiət olunur.

Hissəciklərin sonuncu, yekun ölçüləri və onun vəziyyəti, məsələn kristallığı metalın qatılığından həllədicinin aktivliyindən və qızdırılma şəraitindən asılıdır. Faktiki olaraq klasterlərin böyüməsi zamanı aşağı temperaturlarda həllədicisi ilə qeyri-adi və gözlənilməz reaksiyalar gedə bilər. Məsələn, nikel ilə eyni kiçik kristallı sistemlər alınmışdır ki, onlar ferromaqnit deyillər.

Böyüyən klasterlər alkanlarla (həllədicilərlə) intensiv qarşılıqlı təsirdə olurlar və

C-H və C-C əlaqələrini 150 K-də qızdırdıqda aktivləşdirir.

Qeyd edək ki, reaksiya aşağı temperaturlarda gedir və böyüyən klasterlər təmiz metallıq səthə nəzərən daha aktivdirlər.

11.3. Mis və sink yarımqrupu

Dövri sistemin bu yarımqrupuna Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg kimi əhəmiyyətli və maraqlı metallar daxildir.

Bu metalların əsas xüsusiyyətlərindən biri odur ki, onlar asanlıqla klasterlər əmələ gətirirlər ki, bu klasterlərdə metal sıfır valent vəziyyətində olur ki, bu da onlarla müxtəlif mühitlərdə işləmək imkanı verir. Bu metallar klassik kolloidlər əmələ gətirirlər.

Gümüşün timsalında kriofotokimya ideyası təklif olunmuş və reallaşdırılmışdır. İnert qaz matrisasında təcrid olunmuş gümüş atomları işığın təsiri ilə asanlıqla kristallaşırlar. Bu qayda ilə Ag_2 , Ag_3 , Ag_4 , Ag_5 və s. alınmışdır. Təcrid olunmuş atomun fotohəyəcanlanması enerjinin matrisaya keçməsi və onun qızdırılması ilə gümüş atomunun əsas vəziyyətdə relaksasiyası ilə müşayət olunur.

Matrisanın yumşalması atomların hərəkətini və klasterlərin əmələ gəlməsini asanlaşdırır. Proses ardıcıl olaraq gedir, amma mürəkkəbdir. Məsələn, işığın təsiri ilə Ag_3 gümüş atomu birləşdirərək Ag_4 -ə çevrilir, amma Ag_2 və Ag -a da çevrilə bilər.

Keçid elementləri hissəciklərin böyüməsi ilə strukturun formalaşması prosesini öyrənmək üçün maraqlı kəsb edir. Keçid elementlərinin atomları lokallaşmış 3 d-elektronlarına və delokallaşmış 4s elektronlarına malik olurlar. Ehtimal olunur ki, bu vəziyyət hissəciklərin ölçülərindən müxtəlif asılılıqda olur. Məsələn, misin atom quruluşu- $3d^{10}4s^1$ kimidir

və qələvi metallara oxşar olaraq mis xarici elektron təbəqəsində cütləşməmiş elektrona malik olur. Amma, 3 d- yarım səviyyəsi enerji cəhətdən aşağıda yerləşir və klasterin xassələrinə təsir edir. Yığcam misdə

3 d- yarım səviyyə Fermi səviyyəsində kifayət qədər xidmət göstərir ki, bu da misin yüksək elektrik keçiriciliyini təmin edir. Mis klasterlərində 4 s- yarım səviyyə delokallaşmış olur ki, bu da diskret və ölçülərdən asılı olan dəyişmələrə səbəb olur. Eyni zamanda 3 d- yarım səviyyə hissəciklərin ölçülərindən asılı olaraq monoton dəyişir.

Aşağı temperaturlu birgə kondensləşmə üsulu ilə kolloid hissəcikləri də almaq asandır. Məsələn, qızıl atomlarını aseton, etanol, tetrahidrofuran, trimetilamin, dimetilformalin, dimetilsulfatoksid ilə kondensləşdirmişlər. Kondensatları qızdırılmış və ölçüləri 6 nm-ə yaxın olan stabil qızıl hissəcikləri almışlar.

Qeyd olunan həlledicilərin xüsusiyyətləri odur ki, birgə kondensləşmə zamanı heç bir reaksiya müşahidə olunmamışdır. Yalnız qızıl hissəciklərinin həlledici ilə stabilləşməsi baş verir. Bu, "təmiz" kolloid məhlullardır ki, sonrakı çilənmə ilə müxtəlif qalınlıqlı təbəqə şəkilli örtük almaq üçün istifadə oluna bilər. Bəzi həlledicilər örtüyə daxil ola bilər, amma, onları qızdırmaqla kənarlaşdırmaq olar.

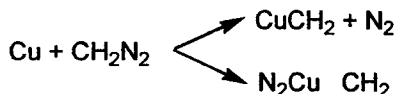
Müəyyən edilmişdir ki, ölçüləri 3 nm olan qızıl hissəcikləri ikiqat əlaqələrin hidrogenləşməsində katalitik aktivliyə malikdir. Belə ki, butenin butana qədər hidrogenləşməsi zamanı tapılmışdır ki, ölçüləri 3 nm olan qızıl

hissəcikləri bu reaksiyalarda istifadə olunan palladium katalizatorlarından aktivliyinə görə geri qalmır.

Qızılın misalında nanokimyayın daha bir problemi də həll olunmuşdur. Bu problemi şərti olaraq yenidən solvatlaşdırma adlandırmaq olar. Başqa sözlə hissəciklərin bir həlledicidən digərinə hissəciklərin ölçüləri dəyişmədən keçirilməsi.

Qızdırılma zamanı qızılın perflüor n-tributilamində tünd-qəhvəyi kolloid məhlulu əmələ gəlir, aseton ilə ekstraksiya zamanı məhlul rəngsizləşir, asetonun yuxarı təbəqəsi qızıl hissəcikləri hesabına al-qırmızı rəng alır.

Mis yarımqrupu elementlərinin digər reaksiyalarından misin diazometan ilə 12 K-də qarşılıqlı təsirini göstərmək olar. Arqon matrisasında aşağıdakı sxem üzrə iki məhsul əmələ gəlir:



İşığın təsiri ilə arqon matrisasında N_2CuCH_2 dissosiasiya ola bilər.

Azot matrisasında başqa mənzərə müşahidə olunur: yalnız N_2CuCH_2 əmələ gəlir ki, o da işığın təsiri ilə dissosiasiya etmir.

Mis gümüş və qızılın etilen və propilen ilə 77 və 4K-də qarşılıqlı təsirləri tədqiq olunmuşdur. Karbohidrogen matrisada 77 K-də $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)$, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$, $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)$, $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ komplekslər əmələ gəlir. 4 K

temperaturda propilen ilə $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_6)$, $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_6)_2$, $\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_6)$, $\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ tipli komplekslər tapılmışdır. Maraqlıdır ki, gümüş ilə komplekslər aşkar edilməmişdir. Bu, onu göstərir ki, komplekslərin əmələ gəlməsi qarşılıqlı təsirdə olan energetik səviyyələrə çox həssasdır.

Q.Y.Yurkov, A.B.Kozinkin T.İ.Medoseykina və dig. hələ 2001-ci ildə misin polietilen ilə stabilləşmiş nanohissəciklərinin alınma üsulunu işləyib hazırladıqları haqqında məlumat nəşr etdirmişlər. Müəyyən edilmişdir ki, hissəciklərinin ölçüləri 17 nm olmuşdur və əsasən metallik misin kristallarına uyğun gəlir.

Yüksək dispersli faza misdiasetatın parçalanması ilə formalaşmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, misin polietilendə nanohissəcikləri havada saxlandıqda oksidləşmir.

Qızıl, palladium və platin hissəcikləri üçün dəqiq müəyyən olunmuş daxili ölçülü və dəqiq qalınlıqlı divara malik boşluqlu nanostrukturlar alınması qeyd edilmişdir. Bu strukturlar tənzimlənən məsaməlikli səthə malikdirlər. Həmçinin çoxlu sayda qızıl və gümüş təbəqələrindən ibarət nanotrübular sintez edilmişdir.

11.4. Nanohissəciklər iştirakı ilə ansambllar

Kondensləşmə üsulları ilə metalların nanohissəciklərinin müxtəlif variantlarda sintezi ayrı-ayrı metal atomlarından nanohissəciklərin formalaşması ilə başlayır və ona atomların

ansambllar əmələ gətirməklə öz-özünə yığılması və ya özünü təşkili kimi baxmaq olar.

Bu, mürəkkəb, özü-özünə gedən proses olub fəzada və ya zamana görə nizamlılığın yaranmasına və hətta müxtəlif ölçü effektlərinin əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır.

Metalların nanohissəciklərindən söhbət gedərkən ansambllara həm hissəciklərin özü, həm də stabilləşdirici təbəqələr də aid edilir. Özü-özünü təşkil prosesinə stabilləşdirici birləşmələrin təbiətinin təsirinə xüsusi diqqət yetirilir.

Nanotexnologiyanın bir çox bölmələri nanohissəciklərə aid olan materiallardan istifadə edir. Beləliklə, nanohissəciklərin nəzarət olunan (tənzimlənən) ölçü və formalara malik ansambllara çevrilmə imkanları reallaşdırılır. Bu, hissəciklər arası xüsusi qarşılıqlı təsir ilə təmin olunur.

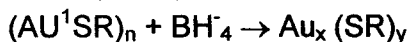
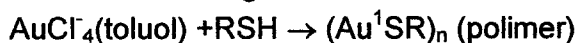
Metalların nanohissəciklərinin və yarımkəçiricilərin müxtəlif tətbiqləri əsasən onların səthlərinin kimyəvi xassələri ilə əlaqədardır. Ölçüləri 2 nm-dən az olan hissəciklərdə atomların yarıdan çoxu səthdə lokallaşır və nanokristalın özünü necə aparmasına təsir edir.

Nanohissəciklərlə qarşılıqlı təsire olan liqandların təbiətinin dəyişməsi nanohissəciklərin alınması, stabilləşməsi və kimyəvi aktivliyini idarə etməyə imkan verir. Səth liqandları fərdi nanohissəcikləri aqreqasiyadan qoruyur. Funksional qruplara malik səth liqandaları digər molekulların və ya makromolekulların nanohissəcikləri ilə qarşılıqlı təsiri təmin edə bilər ki, bu da yeni hibrid materialların əmələ gəlməsinə

səbəb ola bilər. Müəyyən edilmişdir ki, əksər hallarda bir və ya iki tiol qruplu tiollar və ya bir neçə liqanddan ibarət kombinasiyalar nanohissəciklərin ölçü və funksional xüsusiyyətlərini müəyyən edir. Eyni zamanda CdSe nanohissəciklərini örtən tiollar asanlıqla fotooksidləşirlər, disulfidlər əmələ gətirirlər ki, bu da kristalların çökməsinə səbəb olur.

Hazırda metalların nanohissəciklərinin alınması və onların stabilləşməsi zamanı müəyyən və nəzarət olunan ölçüdə hissəciklərin alınmasına imkan verən üsulların işlənilib hazırlanmasına xüsusi diqqət yetirilir. Bu istiqamətdə əksər işlər tiolatların tətbiqinə və qızıl nanohissəciklərinin alınmasına həsr olunub. Alkantiolların monotəbəqəsinin istifadəsi məhlulda, həm də quru halda stabil olan qızıl hissəcikləri almağa imkan verir. Öz növbəsində bu yeni funksional qruplar əlavə etməklə kimyəvi çevrilmələrin imkanlarını genişləndirməyə şərait yaradır.

Alkantiollar istifadə etməklə nanohissəciklərin əmələ gəlməsi iki mərhələdə gedir:

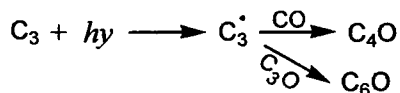


11.5. Karbonun nanokimyada əhəmiyyəti (fullerenlərin və nanotrubkaların kəşvindən sonra olduqca böyükdür)

Bu bölmədə silisium hissəcikləri haqqında da söhbət açılacaq.

Matrisalarda karbon buxarları karbon monooksid ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda C_4O və C_6O əmələ gətirir ki, onların da molekulları triplet vəziyyətdə olur. Hesab edilir ki, molekullar xətti quruluşludur.

Müəyyən edilmişdir ki, C_4O və C_6O molekulları yalnız işığın təsiri ilə əmələ gəlir. Başqa sözlə CO və C_3O ilə yalnız C_3 molekulları həyəcanlanmış halda reaksiyaya girir:



Qeyd edilmişdir ki, 9 və ya 10 karbon atomundan ibarət olan hissəciklər üçün xətti quruluşdan tsiklik quruluşa keçid mövcuddur.

Karbon ilə yanaşı silisiumun da klasterləri alınmışdır. Si_n^+ klasterləri ammoniakı üç tərtib fərqlənən sürətlə xemasorbsiya etmişdir.

$n=21,25,33,39$ və 45 olan silisium hissəcikləri az aktiv olduqları halda Si_{43} daha yüksək aktivliyə malikdir. Ehtimal olunur ki, bəzi klasterlər üçün bir nüçə struktur izomeri əmələ gələ bilər. Si_{39} və Si_{45} hissəciklərinin az aktivliyi onunla

əlaqədardır ki, onlar stabil kristallik quruluşa malikdirlər.

Hazırda keçən əsrin 80-ci illərində kəşf olunmuş füllerenlərə çox böyük diqqət yetirilir. Onlara çoxlu sayda kitablar, ümumiləşdirici məqalələr həsr olunub.

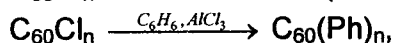
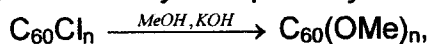
Klassik fülleren 60 karbon atomuna malik fülleren hesab olunur. o, sferik quruluşudur ki, onun səthində altı üzvlü həlqələr öz aralarında beş üzvlü tsikl ilə əlaqələnirlər.

Otaq temperaturunda C_{40} - C_{80} füllerenlər azot oksidi, oksigen, kükürd oksidi kimi aktiv molekullar ilə reaksiyaya girmir. Buna baxmayaraq fülleren ilə bir sıra reaksiyalar müşahidə olunmuşdur.

Sadə hidrogenləşmiş $C_{60}H_2$ fülleren alınmış və xarakterizə olunmuşdur. Füllerenlərin hallogenli törəmələri sintez edilmişdir. Flüorun bir başa birləşməsi ilə $C_{60}F_x$ və $C_{70}F_y$ seriya birləşmələr alınmışdır ki, onlarda $x \leq 48$, $y \leq 56$ olur.

Füllerenlərin xlorlaşması və bromlaşması da aparılmışdır. Xlorlaşdırılma 250° C-ə qədər qızdırılmış trubkalarda aparılmışdır. Bir qayda olaraq 24 xlor atomu birləşir. 400° C temperaturda polixlorfüllerenlər ilkin füllerenə dexlorlaşır.

Füllerenə birləşən xloru əvəz etmək olar. Məsələn, aşağıdakı reaksiyalar aparılmışdır:



Füllerenlər kimyası genişdir və müxtəlifdir. Bu sahədə

daha iki istiqamətə baxmağı vacib saydıq. C_{60} füllərinin polimerə kovalent-əlaqələnmiş birləşmə kimi daxil olması həyata keçirilmişdir.

Bu, ksililen biradikalı ilə aparılmışdır. Polimer həll olan deyil, torvari struktura malikdir və ksilenin C_{60} -a nisbəti 3,4:1 kimidir.

Metal hissəciklərinin füllərə daxil edilməsi sahəsində tədqiqatlar aparılıb. Belə alınan hissəciklər üçün aşağıdakı işarələr təklif olunmuşdur: füllərin daxilində olan metallar üçün $M@C_n$, füllərin xaricində olan metallar üçün MC_{60} . Hazırda füllərlərə çoxlu sayda metalların atomları daxil edilmişdir. İlk belə hissəciklərin alınması lantan və qrafitin lazer buxarlanmasına əsaslanmışdır. Yüksək temperaturlu plazmada lantan ionları atoma qədər reduksiya olunur və füllərinin formalaşması zamanı füllərin qəfəsinə daxil olur.

Metallarla füllərinin M_xC_{60} tipli bir sıra adduktları alınmışdır. Bu maddələrə maraq onunla əlaqədardır ki, bu maddələrdən birincilərdən biri olan K_xC_{60} ifrat keçiriciliyə malik olmuşdur. K_3C_{60} birləşməsi üçün ifrat keçiricilik 19,3 K-də, Cs_xRbyC_{60} birləşməsi üçün isə 33 K-də müşahidə olunmuşdur. belə nəticə çıxarılmışdır ki, belə birləşmələrin ifrat keçiriciliyi Fermi vəziyyətlərinin sıxlığı ilə müəyyən olunur.

Füllərlər əsasında təkə ifrat keçiriciliyə malik birləşmələr yox, həm də möhkəmliyin və sərbəstliyin həcmi modulu üzrə almazdan üstün olan maddələr də alınmışdır.

13 QPa təzyiqdə və $1600^\circ C$ -ə qədər temperaturda C_{60} , C_{70} füllərlərdən ifrat möhkəm materiallar sintez edilmişdir.

C_{60} füllerenin boşluğuna yüksək temperaturda ($650^{\circ} C$) və yüksək təzyiqdə (3000 atm) metal daxil etməklə yanaşı təsirsiz qazların və kiçik molakulların da struktura daxil edilməsi həyata keçirilmişdir.

Karbon nanotrubkalar. Füllerenin kəşfi qeyri metalların nanokimyasının inkişafında çox böyük rol oynamışdır. Hazırda, nanotrubkalar kəşf olunduqdan sonra, hesab olunur ki, real nanotexnologiyalara keçid onlarla bağlı olacaq.

A.B.Eletski və E.Q.Rakovun uyğun olaraq 1997 və 2000-ci illərdə nəşr olunmuş elmi məqalələrində karbon nanotrubkaların alınma üsulları, onların quruluşları və fiziki-kimyəvi xassələri haqqında geniş məlumat verilir.

Karbonlu nanotrubkaların daxili diametri 0,4-dən bir neçə monometrə qədər dəyişə bilər, daxili boşluğa isə digər maddələr daxil ola bilər.

Birqatlı nanotrubkalar az defektə malik olur. İnert atmosferdə yüksək temperaturda emaldan sonra isə defektsiz trubka alınır. Trubkanın strukturunun tipi onun kimyəvi, elektron və mexaniki xassələrinə təsir edir.

Fərdi nanotrubkalar boşluqlara malik aqreqatlar əmələ gətirə bilər.

Əvvəllər nanotrubkaları almaq üçün əsas üsul yanar elektrik qövsündə inert qaz axınında qrafitin buxarlanması üsulu hesab olunurdu. Bu üsul indi də aktiv istifadə olunur. Belə üsul ilə CeO_2 və nanoölçülü nikel iştirakı ilə ölçüləri 0,79 nm olan, bir qatlı karbon nanotrubkaları alınmışdır. Hazırda nanotrubkalar alınması üçün metanın, asetilenin və karbon

oksidin katalitik pirolizi geniş istifadə olunur. Ni-Cr naqıl üzərində metanın yanması zamanı diametri 20-60 nm olan nanotrubkalar alınmışdır. Benzolun ferrosen ilə məhlulundan hazırlanmış aerosoldan 800-950 °C-də piroliz ilə yüksək çıxımla uzunluğu 30-130 mkm, daxili diametri 10-200 nm olan çoxqatlı nanotrubkalar alınmışdır. Təklif olunan üsul karbohidro-genlərin və katalizatorların məhlullarının istifadəsinə əsaslanır. Nanotrubkaların alınması çətin nəzarət olunan prosesdir, adətən o digər formalı karbonların əmələ gəlməsi ilə də müşayiət olunur ki, ondan da təmizləmə yolu ilə azad olmaq lazım gəlir.

Bir divarlı karbonlu nanotrubkaların istifadəsi çox vaxt onların paylanmasıyla bərabərliyi ilə müəyyən olunur. Bəzən, uzunluğu 20-100 nm olan nanotrubkalara ehtiyac yaranır.

Təzə alınmış trubkaları qısaltmaq və təmizləmək üçün nitrat turşusu və ya onun digər oksidləşdiricilərlə (H_2SO_4 , $KMnO_4$) qarışığı istifadə olunur. Kimyəvi oksidləşmə zamanı trubkanın sonları və çox vaxt həm də yan divarlar oksigenə malik qruplarla örtülür. Kimyəvi oksidləşmə zamanı trubkanın qısaldılması prosesində müxtəlif defektlərin yaranmasına və emal olunan materialın kütləsinin azalmasına nəzarət etmək lazımdır. Müəyyən edilmişdir ki, nanotrubkanı qısaltmaq üçün 96 %-li H_2SO_4 və 30 %-li H_2O_2 4:1 həcm nisbətində olan məhlul istifadə edildikdə nanotrubkalar divarlarda yeni defektlər yaranmadan qısılır.

“Nanotrubkalar kimyası” termini ilk dəfə olaraq 1996-cı ildə istifadə edilmişdir. Hazırda bu termin ilə trubkaların

sintezi, təmizlənməsi, daxili və xarici səthlərin müxtəlif formalı kimyevi modifikasiyası ifadə olunur. Nanotrubkalar kimyasına həmçinin trubkaların aqr qatlarında trubkalar arasına f zaya digər hissəciklərin daxil edilməsi, müxtəlif materialların o cümlədən adsorbentl rin, sensorların v  katalizatorların alınmasında nanotrubkaların matrisa kimi istifadəsi də aid edilə bilər.

Karbonlu nanotrubkaların quruluşunun x susiliyi ona gətirib çıxarır ki, onların kimyası f ll ren v  qrafitin kimyasından fərqlənir. F ll ren daxili bořluęun kiçik həcmi ilə fərqlənir və bu bořluęa yalnız digər elementlərin bir neçə atomları yerləşə bilir, karbonlu

nanotrubkalarda isə həcm bir qədər böyükdür. F ll ren molekulyar kristallar, qrafit isə laylı polimer kristallar əmələ gətirə bilir. Nanotrubkalar bu baxımdan aralıq mövqedədir. Bir qatlı trubkalar molekullara,  oxqatlılar isə karbon liflərinin yaxındır. T k trubkaya bir ölçülü, bir neçə trubkaların aqr qatlarına isə iki ölçülü kristallar kimi baxmaq olar.

12. KARBON OLMAYAN NANOTRUBKALAR

Maddələrin nanoturbulyar formalarının tədqiqinin intensiv inkişafı 1991-ci ildə katod kondensatında qrafit elektrodlar arasında elektrik qövsü boşalması zamanı silindrik formalı, boş karbon strukturları müşahidə edildikdən sonra başlanmışdır. Bu strukturların uzunluğu diametrlərindən bir tərtib böyük olur.

Hazırda nanotrubkalar geniş tətbiq sahəsi tapmışdır.

1. Nanotrubkaların formalaşmasının təbiəti və mexanizmi necədir?

Elə fiziki və ya kimyəvi tələblər varmı ki, nanotrubka formasında alın bilən maddələrin dairəsini məhdudlaşdırsın?

2. Nanotrubkalar almaq üçün namizəd ola biləcək maddələr hansı fiziki-kimyəvi xassələrə malik olmalıdır?
3. Karbon olmayan nanotrubkaların alınma üsullarının xüsusiyyətləri nədir? Onların material alma və texnoloji əhəmiyyətləri nədir?

1992-ci ildə ilk dəfə olaraq laylı volfram və molibden disulfidləri əsasında karbonu olmayan nanotrubkalar alınmışdır. 1994-cü ildə mümkünlük söylənilmişdir ki, heksoqanal bornitrid əsasında BN-tubulentlərin mövcudluğu mümkündür və göstərilmişdir ki, onların dielektrik xassələri həndəsi xarakteristikalar dəyişdikdə də sabit qalmalıdır. Naneolektronikanın inkişafı üçün olduqca əhəmiyyətli olan bu proqnoz belə nanotrubkaların alınması sahəsində çoxlu

sayda işlərin inisiatoru oldu.

İndiyə qədər germanium silisid, həmçinin keçid metalların dixalkogenidləri, sulfidləri, xloridləri və oksidləri əsasında nanotrubkalar alınmışdır.

Tamamilə karbonsuz nanotrubkalarla yanaşı "keçid" nanotubulyar strukturlar sintez edilmişdir ki, onların tərkibinə həm karbon, həm də digər p-elementləri (bor, azot, silisium) daxildir.

Karbonu olmayan nanotrubkaların əksəriyyəti karbona oxşar olaraq, laylı (kvazi ikiölçülü) kristallik quruluşlu maddələr əsasında alınmışdır və ya alınması proqnozlaşdırılır.

İdeal karbon nanotrubkaları silindir formasında olur və onların divarları karbon atomları təpələrdə yerləşən heksaqonlardan əmələ gəlir.

Karbonu olmayan nanotrubkaların müxtəlif alınma üsulu var.

Əvvəlcə B–C–N sistemində karbon olmayan nanotrubkaların alınma üsullarına baxaq.

Qövs üsulu ilə sintez. Elektrik qövsü üsulu ən geniş yayılmış üsullardandır.

Bor nitrid izoləedici olduğundan təmiz halda o, elektrod hazırlamaq üçün yaramır. İlk dəfə olaraq BN-nanotubilenlər miskatod və volfram gövdəyə birləşdirilmiş bornitrid anodu arasında qövs boşalması ilə alınmışdır.

Katod çöküntüsünün tərkibində müxtəlif morfolojiyalı, müxtəlif bor-azot nanostrukturları aşkar olunmuşdur ki,

onların arasında BN-nanotubulenlər də vardır. Trubkalar çoxtəbəqəli (daxili və xarici diametrlər uyğun olaraq 1-dən 3-ə və 6-dan 8 nm-ə qədər intervalda, divarlar arasındakı məsafə 0,33 nm olan), uzunluqları 200 nm-dən çoxdur.

Nanotrübuların sonları örtülü olmuşdur və "papaq" rolunu volframlı nanohisəciklər (ehtimal ki, volframın boridlərindən və nitridlərindən ibarət olan) oynayır. Ehtimal edilmişdir ki, BN-nanotubulenlərin inkişafı mexanizmində metal atomları katalizator rolunu oynayır.

Nanotrübuların qövs sintezi üçün elektrod kimi bir sıra borlu fazalar məsələn, ZrB_2 , HfB_2 istifadə olunmuşdur.

Sonuncu halda plazmada metal atomları iştirak edir ki, onlar da BN- nanotubulenlərin inkişafında (böyüməsində) katalizator ola bilər.

Müasir analiz üsulları ilə müəyyən edilmişdir ki, nanotrübular dəstəsi çox vaxt öz strukturuna malik "qovşaqlar"la birləşir. Bu strukturlar borun nanokristallitlərindən ibarətdir və üzəri özünəməxsus kokonlar - çoxqatlı təbəqələrlə örtülmüşdür. Nanokokonlar təbəqələri grafitəbənzər bornitriddən əmələ gəlmişdir.

Karbonu olmayan nanotrübular lazer, pirolitik evəzetmə üsulları ilə də sintez olunur.

Qeyd edək ki, dioxalqogenid və oksid nanotubulenlər də alınmışdır.

Hazırda volfram, molibden və niobiumun dioxalqogenidləri əsasında, əsasən kimyəvi üsul ilə çoxlu sayda müxtəlif nanotrübular sintez olunmuşdur.

13. NANOHISSƏCİKLƏR ÜZƏRİNDƏ KATALİZ

Yeni katalizatorlar yaradılması üçün nanohissəciklərin istifadəsi tədqiqatçıları marqlandırmaqda davam edir. Metanın havada yanması 1300 °C-də stabildir. Lakin, bu temperaturalarda zərərli azot oksidləri ayrılır və smoq yaranır. Bununla əlaqədar olaraq metanın oksidləşməsi üçün yeni katalizatorların axtarılması aktualdır.

Yeni katalitik sistem yaradılmışdır ki, 400 °C-də metanın yanmasını təmin edir. Onun yaradılması üçün izooktan, su və polietilen oksidin spirt ilə adduktu kimi səthi aktiv maddə əsasında alınan dönər mikroemulsiya istifadə edilmişdir. $Ba(OC_3H_7)_2$ və $Al(OC_3H_7)_3$ duzları izooktanda həll edilmiş və otaq temperaturunda mikroemulsiya ilə qarışdırılmışdır. Belə emal nəticəsində alınan bərk kristallik nanoölçülü barium heksaalüminat metanın yanma reaksiyasında yüksək aktivlik göstərmişdir.

Barium heksaalüminat yüksək temperaturlarda da hissəciklərin ölçülərini və səth sahəsini saxlayır. Bundan başqa, onu əlavə olaraq serium, kobalt, manqan və lantan ilə modifikasiya etmək olar. Serium oksid ilə modifikasiya zamanı kompozit əmələ gəlmişdir ki, o da metanın 400 °C-dən aşağı temperaturda yanmasını təmin edir.

Tsiklooktenin, dodesen-1-in, o-xlornitrobenzolun katalitik hidrogenləşmə reaksiyalarında platinin, palladiumun radiumun və iridiumun nanohissəcikləri istifadə edilmişdir. Metalların nanohissəcikləri 1-vinilpirrolidinun akril turşusu ilə

amfil sopolimeri PVP-AK ilə stabiləşdirilmişdir. Hissəciklərin diametri iridiumda 0,74, palladiumda 2,2, platində 1,2-2,2 nm olmuşdur.

PVP-AK-Pt katalitik sistemə Ni ionlarının daxil edilməsi onun səmərəliliyini artırır. 330 K-də xloritrobenzolun xloranilinə hidrogenləşməsi 97,1 % selektivlik və 100 %-li konversiya ilə gedir. Co^{2+} və Fe^{3+} ionlarının daxil edilməsi isə hidrogenləşmənin selektivliyini uyğun olaraq 78,1 və 72,1 %-ə qədər azaltmışdır.

Metal nüvədən və xarici təbəqədən ibarət olan nanohissəciklərin yüksək aktivliyə malik olduğu öyrənilmişdir. Karbon monooksidin elektrokimyəvi oksidləşməsi üçün katalizator kimi ölçüləri 2 və 5 nm olan, dekantiollar ilə əhatə olunmuş qızıl nanohissəcikləri istifadə olunmuşdur.

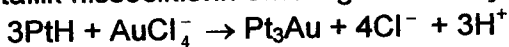
Orta ölçüləri 3,8-4,3 nm olan və maqnezium oksid üzərinə çökdürülmüş qızıl klasterləri ilə CO-nun CO_2 -yə çevrilməsi prosesi öyrənilmişdir.

Kataliz sahəsində iki metala malik sistemlərin istifadəsi sahəsində işlər aktiv inkişaf edir. Qrafit üzərində bimetallik Pt-Au bimetallik katalizatorlar daşıyıcı- qrafit üzərində platin təbəqə üzərinə qızılın selektiv çökdürülməsi ilə alınmışdır.

Bu monometallik katalizator mütləq etanolda H_2PtCl_6 -nın reduksiyası ilə alınmışdır. Monometallik katalizator iki üsul ilə modifikasiya olunmuşdur.

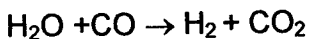
Bu üsullardan birində ilkin platin AuCl_4^- ionunu reduksiya edən reagent kimi istifadə etmişlər. İkinci üsulda monodispers katalizator əvvəlcə hidrogen ilə işlənmiş, sonra HAuCl_4 əlavə

olunmuşdur. pH=1 olduğu şəraitdə aşağıdakı reaksiya üzrə bimetalik hissəciklərin əmələ gəlməsi baş vermişdir:



Hissəciklərin orta ölçüləri 10 nm olmuşdur.

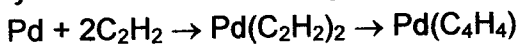
Özünün kimyəvi inertliyinə görə qızıl son vaxtlara qədər kimyaçı-katalitikləri az maraqlandırır. Amma Au^{n+} qızıl ionları ($1 \leq n \leq 3$) seolitlərlə əlaqələnmiş halda 323 K-də



reaksiyasında aktivliyə malik olmuşdur.

Tək palladium atomlarının katalitik xassələri xüsusi maraq kəsb edir.

Nəzəri tədqiqatlar belə nəticəyə gətirib çıxardı ki, palladium atomu və MgO təbəqəsi klasterlərdir. MgO təbəqəsinin səthi və onun nöqtəvari defektləri donor xassəsinə malikdir və palladium atomunda elektron sıxlığını artırır. Palladium atomu iki asetilen molekulunu səthə diffuziya edir və onları aktivləşdirir:



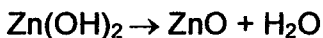
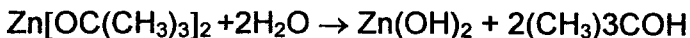
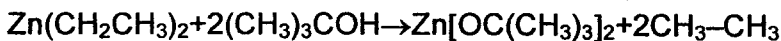
Əmələ gələn $Pd(C_4H_4)$ kompleksi üçüncü asetilen molekulunu aktivləşdirir. Aktivləşmə palladium atomundan yükün adsorbsiya olunmuş molekula ötürülməsinin artması ilə bağlıdır. Əmələ gələn benzol palladium atomu ilə zəif əlaqəlidir və əmələ gələn kimi də desorbsiya olunur. Prosesin limitləşdirici mərhələsi palladium atomlarının maqnezium oksid səthindəki ferium mərkəzləri ilə reaksiyasıdır.

14. NANOÖLÇÜLÜ OKSİDLƏRİN BƏZİ REAKSIYALARI

Metal oksidləri də metallar kimi geniş praktiki tətbiq olunur. Metal oksidlərinin reaksiya qabiliyyətləri metalların özlərinə nəzərən aşağıdır. Odur ki, metalların oksidlərinin əmələ gəlmə prosesləri metal nanohissəciklərini stabilləşdirmək üçün istifadə olunur.

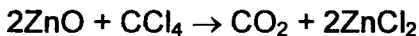
Son vaxtlar metal oksidlərinin nanohissəciklərinin iştirakı ilə bir sıra reaksiyalar aparılmışdır ki, onlar nanokimya üçün maraq kəsb edir.

Nanokristallik sink oksidin modifikasiya olunmuş zol-gel üsulu ilə alınması aşağıdakı tənliklər üzrə aparılmışdır:



ZnO-in hazırlanması üç mərhələdən ibarətdir: alınma, ayrılma, sink nanooksid tozunun aktivləşməsi.

Sonuncu mərhələ özü də bir neçə etapdan ibarətdir (termiki işləmə mərhələləri). Əvvəlcə toz tədricən 90 °C-ə qədər qızdırılır və 15 dəqiqə saxlanılır və sonra yenidən temperatur 250 °C-ə qədər qaldırılır və 15 dəqiqə saxlanılır, nəhayət yavaş-yavaş otaq temperaturuna qədər soyudulur. Alınan sink oksid kristallik nanohissəciklərdən ibarət olub, ölçüləri 3-5 nm və səthin sahəsi 120 m²/q olur. Sinkin nanoölçülü oksidi aşağıdakı reaksiyada istifadə olunmuşdur:

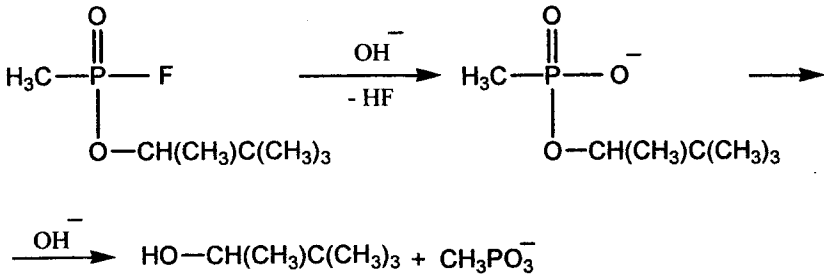


Proses 250 °C-də aparılmışdır və CCl₄ reaksiya qabına

arada yeddi dəqiqə fasilə olmaqla paylarla verilmişdir. Göstərilmişdir ki, nanokristallik sink oksid satışda olan sink oksidə nəzərən daha aktivdir.

Metalların nanokristallik oksidlərin yüksək aktivliyi kimyəvi silah kimi istifadə edilən maddələrlə reaksiyalarda da istifadə edilmişdir.

Nanokristallik maqnezium və kalsium oksidləri asanlıqla fosfor üzvi birləşmələrlə reaksiyaya girir. Məsələn, 3,3-dimetil-2-butilmetil fosfoksoflüorid (sinirlərə dağıcı təsir edən maddə kimi istifadə olunur) nanokristallik maqnezium ilə aşağıdakı sxem üzrə reaksiyaya girir:



Maqnezium oksid HF-u birləşmədən ayırır (səthdəki OH⁻ qruplarını istifadə edərək) və zəhərli maddəni tamamilə zəhərsiz maddəyə çevirir. Ayrılan hidrogen flüorid maqnezium oksid ilə reaksiyaya girərək MgF₂ və su əmələ gətirir

Qələvi torpaq metalların nanokristallik oksidləri iprit və digər zəhərləyici döyüş maddələrini passivləşdirmək üçün geniş istifadə olunur.

Keçid elementlərindən CO, Ni, Cu, Fe-un oksidlərinin

nanohissəcikləri (1-5 nm ölçülü) litium batareyalarında elektrodlar üçün material kimi istifadə olunmuşdur. Bu halda CoO nanohissəciklərindən olan elektrod üzərində Li₂O-in emələ gəlməsi və parçalanması və onlara uyğun gələn nanohissəciklərin reduksiyası və oksidləşməsi baş verir.

15. NANOHISSƏCİKLİ YARIMKEÇİRİCİLƏR VƏ SENSORLAR

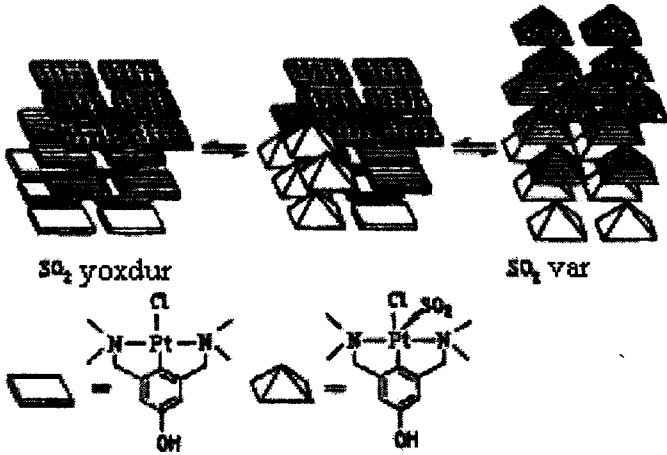
Yarımkeçirici nanonaqillər kolloid metal-katalizator nanohissəciklərindən alınmışdır. Misal olaraq diametri 10,20 və 30 nm olan və uzunluğu mkm olan GaP nanonaqillərin nəzarət olunan sintezinin nəticələrini göstərmək olar. Naqili GaP və qızıldan (katalizator) olan bərk mişəni lazer çilənməsi ilə almışlar.

Ölçüləri 0,7-dən 2 nm-ə qədər olan CdSe hissəciklərinin timsalında nanohissəciklərin yarımkeçiricinin ölçülərinin materialın qadağan olunmuş zonanın eninə təsiri öyrənilmişdir. Bütün hissəciklər metalüzvi kimyanın üsulları ilə alınmışdır. Kadmium və selen ilə yanaşı səthdə fosfor atomları, fenil və propil qrupları da yerləşmişdir. Məsələn, tədqiq olunan hissəciklərdən biri $Cd_{10}Se_4(SePh)_{12}(PPr_3)_4$ tərkibinə malik olmuşdur (Ph-fenil, Pz-n-propil radikalıdır).

Nanohissəciklər istifadə etməklə sensor və optoelektron qurğularının yaradılması məlumatları ədəbiyyatda verilmişdir. Platinin məsamələrə malik olmayan metalüzvi birləşmələri döner olaraq SO_2 qazın birləşdirə və ayıra bilir və bu zaman kristallar dağılır. Sanki, kristal nəfəs alır (şəkil 15.1).

Kristal SO_2 ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda bir dəqiqə müddətində narıncı rəng alır. Rəngin dəyişməsi platinin yastı kvadrat kompleksinin beşinci liqand kimi SO_2 -yə malik olan kvadrat-piramidal kompleksə transformasiyası ilə əlaqədardır. SO_2 udulması zamanı kristalın bütün həcmi 25 % artır və

qəfəsin nizamlı strukturu saxlanılır. Daha təəccüblüsü odur ki, həcmi böyümüş kristallar hava ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda o, SO₂-ni buraxır və ilkin, rəngsiz vəziyyətinə qayıdır. Proses kristallıq pozulmadan çoxlu sayda təkrarlana bilər.



Şəkil 15.1. Döner olaraq SO₂-ni udan kristallar

Nanotexnologiyanın bir çox sahələri müxtəlif formalı və ölçülü nanohissəciklərin fiziki və kimyəvi qarşılıqlı təsirinə əsaslanır. Nanomaterialları sensor və katalizator kimi istifadə etmək üçün belə materialların alınma proseslərində onların xüsusiyyətlərini bilmək lazımdır.

Nanotexnologiyada uğurlar qaza həssas materiallara marağın artmasına səbəb olur.

Hazırda qazların analizi üçün əksər kommersiya

məqsədli metal oksid tipli sensorlar böyük olmayan, nazik saxsı altlıq üzərinə trafaret çap üsulu ilə alınır. Bu üsul imkan verir ki, yarımkeçirici metal oksidləri təbəqəsinin qalınlığında az kənara çıxma ilə çoxlu sayda oxşar xarakteristikalı sensor elementləri alınsın.

Yaxşı işlənmiş texnologiyaya baxmayaraq üsul bir sıra qüsurlara malikdir və təkmilləşdirməyə ehtiyacı var.

Yarımkeçiricilərin məssaməliliyinin artırılması ilə səth sahəsinin artırılması perspektivlidir.

16. NANOMATERIALLAR VƏ ƏTRAF MÜHİT

Nanotexnologiyalar yarandıqca və inkişaf etdikcə onun ətraf mühitin bir çox problemlərinin həllinə təsir miqyası da böyüyəcək.

Hər şeydən əvvəl bu, müxtəlif kimyəvi və qarışıq istehsalatların məhsullarının və tullantılarının tədqiqində və onların tərkibinə nəzarət üçün istifadə olunan sistemlərdə nanoqurğular istifadəsinə, az çıxımla zəhərli tullantılara malik ekoloji "təmiz" proseslərin yaradılmasında, həmçinin zibil ambarlarında zibilin emalında və çirkənlənmiş su hövzələrinin təmizlənməsində istifadə ediləcəkdir.

Nəzərə almaq lazımdır ki, nanohissəciklərin özünün istehsalı da ətraf mühiti çirkəndirə bilər ki, bu da insan sağlamlığı üçün zərərli ola bilər. Çirkəndirmə mövcud texnika ilə əlaqədar ola bilər (məsələn, dizel mühərrikinin tüstü qazlarında olan nanohissəciklər və s.) və istehsalatla bağlı da ola bilər (sənaye, istilik-enerji, tikinti, kənd təsərrüfatı sistemlərinin tullantılarında nanohissəciklər və s.). Amma ətraf mühitə yeni nanomaddələr və onların alınma texnologiyaları da zərərli təsir göstərə bilər.

Əksər hallarda nano texnologiyalar yeni istehsalat prosesləri olurlar. Odur ki, onların ətraf mühit üçün potensial təhlükəliliyi öyrənilməli və dəqiq qiymətləndirilməlidir.

Dünyada nanoquruluşlu materialların istehsalının və yayılmasının gündən-günə artması ilə əlaqədar olaraq ətraf mühit problemini aydınlaşdırmaq üçün təbii sistemlərdə

molekulyar və nanoölçülü proseslərin tədqiqini aparmaq lazımdır. Bu zaman spesifik kiçik miqyaslı proseslərdə üzvi və qeyri-üzvi təbiətin strukturlarının qarşılıqlı təsirinin öyrənilməsinə xüsusi diqqət yetirilməlidir.

Unikal xassəli nanomateriallar artıq indi ətraf mühit ilə əlaqəli olan bir sıra istehsalatlarda geniş istifadə olunurlar. Bəzi belə texnologiyalardan məlumatlar verməyi məqsədə uyğun hesab etdik. Nanomateriallar katalitik proseslərdə geniş istifadə olunur. Hiss olunacaq uğurlar yeni kataliz üsullarının işlənilib hazırlanmasında əldə olunmuşdur. Nanoölçülü reafentlərin istifadəsi əksər hallarda həm homogen, həm də heterogen sistemlərdə katalitik reaksiyaların səmərəliliyini kəskin artırmağa imkan verir. Katalitik akyivliyin yüksək səviyyəsi nanomaterialların səth mərkəzlərinin sayının çox və yüksək aktiv olması ilə əlaqədardır. Bu səbəbdən də belə materiallar adi katalizatorlarla müqayisədə çox böyük aktivliyə malik olurlar.

Kimya və onunla əlaqəli sənaye sahələrində müxtəlif daşıyıcılar üzərində katalizatorlar istifadə olunur. Daşıyıcı kimi nanoölçülü, yığcamlaşdırılmış oksid tozları (Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 və s.) və üzvi örtüklər istifadə olunur.

Alminiumun ultradisper tozu aromatik və heterosiklik birləşmələr əsasında yarım məhsulların istehsalında incə üzvi sintez prosesləri üçün perspektivli katalizator hesab olunur.

Katalizin əhəmiyyətli istiqaməti sənaye tullantı qazlarının təmizlənməsidir. Texnoloji proseslərin tullantılarının müxtəlif yanma proseslərinin tüstü qazlarının (yanma məhsulların)

tərkibində qurum, CO₂, CO, azot oksidləri, kükürd oksidləri, həmçinin mexaniki qarışıqlar olur. Yanma rejiminin müxtəlif variantlarda tənzimlənməsi həmin komponentlərin azaldılması sahəsində lazımi səmərə vermir. Sobanın çıxışında katalitik filtirl rin qoyulması texniki cəhətdən məqsədə uyğun deyil,  unki, yanma məhsullarında olan qurum və mexaniki qarışıqlar filtirin səthinin sürətlə tutulmasına v  sıradan çıxmasına səbəb olur. Prinsipcə yeni yanaşma ondan ibarətdir ki, bir başa yanma qurğusuna yanacaq ilə birgə mikroskopik miqdarda keçid və nadir torpaq elementlərinin m sameli v  mürəkkəb oksidlərinin katalitik aktiv ultradispers tozu verilir. Ultradispers tozun kiçik  l  l r v  yüksək səth sahəsi hesabına qurumun səmərəli tam yanması bař verir.

N cib olmayan metalların (Cu, Cr, Co, Ni, Ce-60:30:5:2:3) oksidlərinin ultradispers tozlarından ibarət dərin oksidləşmə katalizatorları sobaların tüstü qazlarının CO-dan v  metandan təmizlənməsini 94-99 % təmin edə bilir.

Nanomateriallar adsorbsiya prosesində də istifadə edilir. Nanomaterialların yüksək aktivliyi bir sıra texnoloji və ekoloji məsələləri həll etmək   n səmərəli adsorbent kimi onların istifadəsinə imkan verir. Nanoölçülü oksidlər i meli suyu ağır metallardan v  üzvi  irkl ndiricil rd n incə kompleks təmizləmə   n istifadə olunur.

Neft məhsullarının yüksək qatılıqlı emulsiyalarına təsirinin yüksək səmərəliliyi absorbent-məhlul sərhədində nanosisteml rin elektrik potensialını yaratmasının x susiliyi ilə əlaqədardır. Bu, neft məhsullarının emulsiyalarının

mikroqlobullarının sürətlə kooqulayasına və onların adsorbent səthinə çökməsinə səbəb olur.

Hazırda nanoməsəmli polimer membran istifadə etməklə mayeləri asılqan qarışıqlardan təmizləmək üçün filtirlər yaradılmışdır.

Aparatın əsas elementi-filtirləyici qurğu məsəmli polimerdən olan, içi boş, xaricisəthinə nitrid, oksid, titanın, alüminiumun oksinitridlərinin nanotozlarından təbəqə çəkilmiş silindirdir. Bu qurğu yüksək filtirləyici qabiliyyətə malikdir. Onlar filtirə görə yüksək məhsuldarlığa, aparatın konstruksiyasını sönmədən çoxlu sayda hidrodinamik refenerasiya şəraitində uzun müddət istismar olunmaq qabiliyyətinə malikdirlər.

Nanotozlardan ibarət adsorbentlərin lifli materiallarla (məsələn, karbon parça, bazalt lifləri və s.)

Birgə istifadə etməyə imkan verir. Lifli materiallarla təcrid olunmuş üç nanoadsorbent təbəqəsi ilə təchiz olunan cəmi bir aparat ilkin qatılığı 200-300 mq/l olan neft məhsulları emulsiyalarını standart sanitar normalara qədər təmizləməyə imkan verir.

Müxtəlif metalların ərintilərindən mikroməsəmli materiallar buxar istilikdəyişdiricilərinin, separatorların və filtirlərin (termotəmizləyici sistemlər üçün) müxtəlif konstruksiyalarını hazırlamaq üçün səmərəli istifadə oluna bilər. Bu halda metal nanotozların istifadəsi tam açıq məsəmliyi 35-70 % olan mikroməsəmli material almağa imkan verir.

Sənayə tullantılarının emalı proseslərində də nanomateriallar istifadə olunur. Məsələn, neftin özüllü tullantılarını benzin və digər karbohidrogenlər almaq üçün bahalı olan dərin emalı zamanı ilkin qarışığa 7 % dəmirin nanotozları əlavə edilməsi daha səmərəlidir. Dəmir Fe_2O_3 emələ gətirir ki, o da CO, NO_x , SO_2 kimi birləşmələri zərərsizləşdirmək üçün səmərəli katalizatorudur.

Aşkar olunmuşdur ki, TiO_2 -nin nanohissəcikləri ultrabənövşəyi şüalarla şüalandırıldıqda havanı çirkəndiricilərdən, o cümlədən təhlükəli üzvi birləşmələrdən, hüceyrələrdən, viruslardan və zərərli kimyəvi maddələrdən təmizləyə bilər.

Nanoölçülü hissəciklər onların səthləri liqandlarla və ya reaktivlərlə uyğun kimyəvi işlənmədən sonra səmərəli olaraq ağır metalların atomlarını əlaqələndirsə və ya çirklənmiş səthi passivləşdirə bilər.

Nanomateriallar əsasında mühafizə vasitələri də yaratmaq olar. Nanomateriallar şüa və istilik uducu materialların komponenti, elektromaqnit şüalarının uducusu, radiasiya və bioloji mühafizə materiallarına komponent kimi istifadə oluna bilər.

Ultradispers torlar bioloji silahların bəzi viruslarından müdafiə vasitəsi kimi istifadə oluna bilər.

17. NANOTEXNOLOGİYANIN TƏTBİQİNİN İQTİSADI VƏ SOSİAL NƏTİCƏLƏRİ

17.1. Elektronika və informasiya texnologiyası

Hazırda nanotexnologiyalar imkan verir ki, ölçülərinin dəqiqliyi 35-100 nm-ə qədər olan yarımkeçirici elementlər hazırlansın. Diapazonun yuxarı sərhəddi (100 nm) Yaponiyada hazırlanmış “sabaha” layihəsinin tələblərinə uyğundur. Amma, 35-50 nm diapazonu praktiki olaraq az istifadə edilir. Məhz bu diapazon istehsalatın yeni prinsipləri və üsullarını istifadə etmək üçün böyük maraq kəsb edir, çünki, karbon nanotrubkalarla əlaqəli texnologiyaları özündə saxlayır. Qiymətlərin bu həddində yeni xarakteristikalı, çox böyük həcmdə yaddaşlı və olduqca az enerji istifadə edən, tamamilə yeni qurğuların yaradılmasını gözləmək olar.

Nanotexnologiyalara keçid disklərə yazıların yazılma sıxlığını 1000 dəfəyə qədər artırmağa imkan verəcəkdir.

Informasiyanın ötürülməsində nanotexnologiyanın istifadəsi məlumatın ötürülməsini dəfələrlə sürətləndirəcəkdir. Hazırda ötürmə sürəti 40 qiqabit/saniyə həddindədir və onu asanlıqla 160 qiqabit\saniyəyə qədər artırmaq olar.

Informasiyanın radioötürülməsi də nanotexnologiyaların istifadəsi ilə sürətləndirilə bilər. Nanotexnologiya əsasında yaradılan elektron rabitə qurğusu 30-50 nm ölçülərə malik olacaqdır ki, bu da ötürmə sürətini 300 dəfə artırmağa və 10 qiqabit/saniyəyə çatdırmağa imkan verəcəkdir.

17.2. Qlobal problemlərin yeni həlli yolları

Nanotexnologiya təkəcə ətraf mühit və energetikanın problemləri ilə sıx bağlı deyil, həm də mümkündür ki, bu olduqca mürəkkəb məsələlərin yeni həllinə gətirib çıxaracaq.

Ciddi ekoloji problemlərdən biri bizim planetin orta temperaturunun uzun müddətli artmasıdır.

1960-2000-ci illər dövründə bu kəmiyyət 0,5 °C artmışdır, həm də bu artım keçən əsrin 80-ci illərindən davamlı xarakter almışdır. Alimlər dəqiq inanırlar ki, belə artımın əsas səbəbi yandırılan yanacağın (daş kömür, neft və s.) miqdarının daima artmasıdır. Məhz yanma məhsulları (CO₂, metan və s.) və onların günəş şüaları ilə qarşılıqlı təsiri atmosfer temperaturunun əsas artma faktorudur ("istilikxana effekti").

Odur ki, artıq çoxdan yanar faydalı qazıntıların istifadəsinin azaldılması ekologiyanın əsas probleminə çevrilmişdir. Bu səbəbdən də alternativ enerji mənbələrinin axtarılması və enejinin saxlanması və ötürülməsinin səmərəli üsullarının işlənilib hazırlanması əhəmiyyətli elmi-texniki məsələ kimi qarşıda durur.

Ən son vaxtlar aydınlaşmışdır ki, karbon nanotrubkaların istifadəsi günəş enejisini çeviricilərin faydalı iş əmsalını artırmağa imkan verir. Bundan başqa aşkar olunmuşdur ki, karbon nanotrubkalar böyük miqdarda hidrogeni səmərəli olaraq adsorbsiya edə bilir və bu məlumat müxtəlif yanacaq elementləri, batareyalar və s. yaradılması

sahəsində işləri sürətləndirdi.

Yaponiyanın "Toyota", "Xonda" kimi nəhəng avtomobil konsernləri enerji təchizatının yeni mənbələrinin istehsalı ilə əlaqəli olan nanotexnologiyaların inkişafına çox böyük diqqət yetirir.

Digər ekoloji problem odur ki, təxminən 20 km yüksəkdə yerləşən atmosferin ozon təbəqəsi məişətdə və sənayedə istifadə olunan bir çox kimyəvi reagentlərin təsiri ilə dağılır. Ozon təbəqəsinin dağılması prosesində əsas rol "təbii olmayan" və müxtəlif məqsədlərlə (aerozollar, soyuducu agentlər, süni iqlim qurğuları və s.) sənayedə istehsal olunan freonlar oynayır.

Ozon təbəqəsinin cəmi 1 % azalması dəri xərçəngi xəstəliklətinə tutulma tezliyini 3-6 % və leykemiya tutulmaları 1 % artırır. Ozon təbəqəsinin 10 % azalması faciəli nəticələr verə bilər. Belə ki, bəzi proqnozlara görə bu halda dəri xərçənginə tutulmuş xəstələrin sayı dərhal

20 %, leykemiya tutulmuş xəstələrin sayı 1,6-1,7 milyon nəfər arta bilər.

On ildən çoxdur ki, ozon təbəqəsinin kifayət qədər dağılması müşahidə olunur ki, bunu alimlər atmosfərə müxtəlif freon birləşmələrinin atılmasının artımı ilə əlaqələndirirlər. Bu problemin ən optimal yolu o ola bilər ki, freonların istifadəsi tam qadağan olunsun, lakin, bu, real görünmür.

Hazırda müxtəlif tətbiqlərdə freonları əvəz edəcək maddələrin axtarışı davam edir.

Nanotexnologiyalar bu məsələnin həllinə kifayət qədər səmərəli üsullar verə bilər.

Daha bir olduqca ciddi ekoloji problem dioksinin istifadəsidir. Dioksin də freonlar kimi təbiətdə mövcud olmamışdır və sənaye istehsalatları yaranması nəticəsində meydana gəlmişdir.

Dioksin xlorlu tullantıları və plastikləri (polivinilxlorid, uretan tipində və s.) zibil yandırıcı qurğularda yandırarkən emələ gəlir. Əmələ gələn dioksin asanlıqla atmosfərə, torpağa və ya su hövzəsinə daxil olur və mühitin aktiv kimyəvi çirkləndirici mənbəyi olur. Dioksin canlı orqanizmlərin piy toxumalarında toplanır və bu səbəbdən də o, asanlıqla əksər qida məhsullarında toplanır. Bunlarla yanaşı dioksin olduqca davamlı maddədir və bu səbəbdən də orqanizmdə pis emal olunur (indi dioksini hətta ana südündə müşahidə etmək olar).

Bütün qeyd olunanlar ekoloji baxımdan ən təhlükəli maddələrdən biridir. Hələlik dioksin ilə mübarizənin vahid üsulu tullantıların yandırılması üçün daha yüksək temperaturlu sobaların yaradılmasıdır ki, bu da problemi tam həll etmir.

Nanotexnologiyalar belə bir ümidə imkan verir ki, tək-cə təhlükəli xlorlu plastikləri və ya birləşmələri əvəz edəcək daha təhlükəsiz maddələri deyil, həm də yüksək həssaslıqlı bioqeydedici yaratmağa imkan verəcəkdir ki, bu da ətraf mühitə çirkləndirici maddələrin miqdarına nəzarətə imkan verəcəkdir.

Əksər ölkələr üçün (xüsusən də Yaponiya üçün) ən ciddi ekoloji problem turşu yağışlarıdır.

Yaponiya üçün bu problem keçən əsrin 90-cı illərinin sonlarından daha kəskin xarakter almışdır.

Turşu yağışları ilə mübarizədə daha radikal vasitə neft, kömür və s. kimi enerji mənbələri istifadə olunmadan yeni enerji mənbələrindən istifadəyə keçiddir. Nanotexnologiya təbii enerji istifadə edən mövcud qurğuların faydalı iş əmsalını artırmağa imkan verəcəkdir.

17.3. Nanotexnologiya və həyat haqqında elmin inkişafı

Müasir təbabətin ən vacib məsələlərindən biri də xərçəng xəstəliyi ilə mübarizədir.

Artıq çoxdan cəhd olunur ki, dərman preparatının orqanizmə “ünvanlı” çatdırılması təmin olunsun. Bu halda preparat molekul-daşıyıcının köməyi ilə lazım olan orqana və ya toxumaya çatdırılır. Bununla yanaşı hazırda Yaponiyanın iki iri tibb təşkilatı (Tokio Universiteti nəzdində qadın və uşaq xəstəliklərinin tədqiqat mərkəzi və Tokio Rikodey Universiteti) ölçüləri 40 nm olan, “yüksək molekullu mitsella” adını almış, sturukturuna görə virus modelinə oxşayan “daşıyıcının” sınaqlarını aparır.

Xərçəng əleyhinə yeni preparat olan adrimisini daşıyan bu yüksək molekullu mitsella iynə ilə siçana vurulur. Xərçəng hüceyrələrinə düşərək preparat onları məhv edir. Artıq yüksək

nəticələr alındığını qeyd etmək olar.

Nanotexnologiyanın tibbdə tətbiqi bir sıra ciddi nəticələri təmin edəcəkdir.

Avtonom və orqanizmə daxil edilən nanoqurğular sağlamlığa nəzarət üçün effektiv sistemlərin yaradılmasına imkan verəcəkdir.

Orqanizmin toxumalarını funksional imkanlarına görə üstələyən üzvi və qeyri-üzvi materialların- bioötürücülərin yaradılması ətraf mühitin çirklənmə dərəcəsini təyin etməyə tibbi xidmətdə inqilabi dəyişikliklər etməyə, orqanizmdə müxtəlif maddələrin miqdarını ölçməyə və s. imkan verəcəkdir.

Nanotexnologiyaların tətbiqi o ilə bədən tərəfindən rədd edilməyən, süni orqanların və toxumaların istehsalına imkan verəcəkdir.

17.4. Nanotexnologiyanın aviasiyada və kosmanavtikada istifadə imkanları

Bəşəriyyət daima çalışır ki, daha sürətli və daha rahat nəqliyyat vasitələri yaratsın. Bu baxımdan aviasiya və raket texnikasının inkişafı daha maraqlıdır. Başqa planetlərə və digər səyahətlərin təşkili və həyata keçirilməsi üçün nanotexnologiya ən əlverişli vasitələrdən biri olacaqdır.

Aviasiya nəqliyyatının inkişafı əsasən aşağıdakı faktorlardan asılıdır: mühərrik qayırma sənayesinin inkişafı,

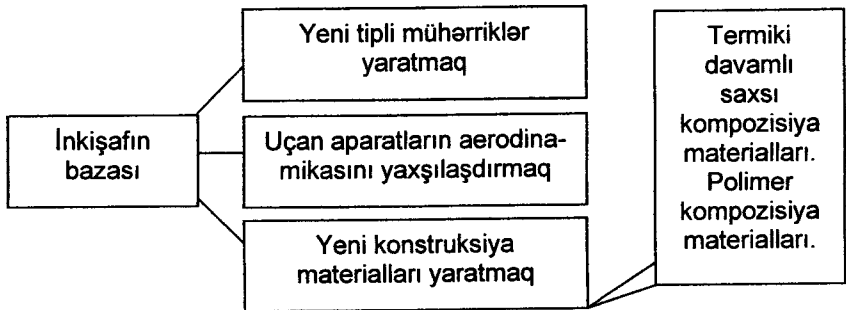
aerodinamikada inkişaf yeni konstruksiya materiallarının yaradılması. Nanotexnologiya məhz tamamilə yeni konstruksiya materiallarının yaradılması və hazırlanması texnologiyasının həyata keçirilməsində müstəsna rol oynayır. Məsələn, səsdən iti sərnişin təyyarələri üçün mühərriklər yüksək termiki davamlığa malik (1000-1600 °C-də işləyə bilən) kompozisiya tərkibli saxsı materiallardan hazırlanması problemi həll ediləcəkdir. Digər detallar üçün isə yeni, termiki davamlı polimerlər və ya polimer kompozisiyaları yaradılmalıdır ki, 200-400 °C-yə qədər davamlı olsun.

Kosmik qurğularda istifadə olunacaq materiallar 3000 °C-yə yaxın temperaturlarda da davamlı olmalıdırlar.

Nanotexnologiya olduqca yüngül və olduqca möhkəm və səsdən iti sürətlə uçan təyyarələrdə və kosmik texnikada istifadəyə yararlı materiallar yaratmağa imkan verəcəkdir.

Yapon alimi N.Koboyasi nanotexnologiyanın aviasiyada və kosmanavtikada tətbiqi perspektivlərini aşağıdakı kimi təsvir edir.

Daha sürətli, etibarlı və rahat aviasiya nəqliyyat vasitələrinin yaradılması özündə aşağıdakıları birləşdirir:



Adi kompozisiya materiallarında xarakteristikalar "cəmlənir", amma müəyyən həddə çatdıqda xarakteristikalar "vurulur".

<p>Nanokompozitlərin hər bir komponenti ayrıca struktur emələ getirir, amma bu halda atomlar əlavə olaraq biri-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq yeni strukturlar yaradır və maddəyə yeni xassələr verir</p>		
<p>Nanotexnologiyanın istifadə imkanı</p>	<p>Nanotexnologiyanın mümkün praktiki tətbiqi</p>	<p>Tətbiqin sosial və digər nəticələri</p>
<p>Aviasiya kosmik texnika</p>	<p>Olduqca yüngül, olduqca möhkəm və termiki davamlı materiallar yaratmaq</p>	<p>Daha rahat və etibarlı aviasiya nəqliyyatının inkişafı</p>
<p>Raket texnikası</p>	<p>Nanokompozitlər</p>	<p>Yeni tip raket mühərrikləri, kosmik stansiyalar</p>

18. DÜNYA MİQYASINDA NANOTEXNOLOGİYANIN İNKİŞAFI

Dünyada nanotexnologiyalar üzrə əsas tədqiqat işləri əsasən ABŞ-da, Avropa ölkələrində və Yaponiyada aparılır.

Son on illiklərdə Yaponiya fundamental nanotexnoloji tədqiqatları başlıca olaraq mikroelektronika və materialşünaslıq sahəsində aparmışdır. Yaponiyadan fərqli olaraq ABŞ nanotexnologiyasının praktiki olaraq bütün istiqamətlərində intensiv tədqiqatlar aparmaqla yanaşı ilk ölkə olaraq elm və texnikanın yeni olan bu istiqamət üzrə dövlət strategiyasını işləyib hazırlamışdır.

Nəticədə 2000-ci ildə məlum Milli Nanotexnoloji Təşəbbüs (MNT) qəbul olundu. MNT ABŞ-ın gələcəkdə nanotexnoloji tədqiqatlarının inkişafının məqsədi və istiqamətini müəyyən etdi. Bununla yanaşı hələ 1996-1998-ci illər dövründə texnologiyaların dünyada vəziyyətini qiymətləndirən amerika mərkəzi bütün ölkələrdə nanotexnologiyasının inkişafını izləyirdi və ABŞ-ın elmi, texniki və adminstrativ mütəxəssisləri üçün ümumələşdirici məlumat bülletenləri buraxırdı.

MNT-in giriş hissəsində ABŞ-ın o vaxtki prezidenti Klinton yazmışdı: "Mən cari maliyyə ilində dövlətin nanotexnoloji təşəbbüsünə 500 milyon dollar vəsait ayırıram ki, bu da gələcəkdə bizə yeni materiallar (mövcud olanlardan xarakteristikalarına görə 1000 dəfələrlə üstün olan) yaratmağa Konqresin Kitabxanasının bütün məlumatlarını

olduqca xırda qurğuya yazmağa, bir neçə zədələnmiş hüceyrələr əmələ gəldiyi zaman xərçəng xəstəliklərinin diaqnostikasına və digər heyretlendirici nəticələrə nail olmağa imkan verəcək. Təklif olunan təşəbbüs ən azı 20 ilə hesablanıb və əhəmiyyətli praktiki nəticələrə gətirib çıxaracağını vəd edir.

ABŞ hökumətinin böyük səyi nəticəsində yaxın illərdə nanotexnologiya üzrə assiqnovaniya (vəsait qoyuluşu) iki dəfə artacaqdır ki, bu da tədqiqatların xeyli genişlənməsinə kömək edəcəkdir.

ABŞ-da bu sahədə maliyyələşdirmənin 2000 və 2001-ci illərdə ABŞ-ın aparıcı nazirlikləri və təşkilatları arasında necə paylandığı cədvəldə verilir.

Ticarət Nazirliyi və Milli Standartlar və Texnologiyalar İnstitutu (TN\MSTİ), Müdafiə Nazirliyi

(MN), Energetika Nazirliyi (EN), Aeroaftika və Kosmanavtika üzrə Milli Agentlik (AKMA), Milli Sağlamlıq İnstitutu (MSİ), Milli Elm Fondu (MEF). Cədvəldə verilmiş əsas rəqəmlər 2000-ci ilin fevralında, ayrılmış vəsaitləri, mötərizədəki rəqəmlər 2001-ci ildə vəsait artımını göstərir.

Cədvəldən görünür ki, hazırda əsas diqqət fundamental tədqiqatlara yönəlib. Həm də bu işlərin təxminən 70 %-ni MEF maliyyələşdirir.

Bu vəziyyət MEF-in əsas strategiyasını əks etdirir. Belə ki, bu fond fundamental və elmlərarası tədqiqatları hər tərəfi müdafiə edir.

Qarşıya qoyulmuş iri miqyaslı məsələlərə uyğun olaraq

ABŞ bir sıra uzunmüddətli (10-20 ilə hesablanmış) fundamental tədqiqatlar proqramları qəbul etmişdir. 2002-ci ildə ABŞ nanotexnologiyaların maliyyələşdirilməsinə təxminən 520 milyon dollar vəsait ayırmışdır.

2001-ci ildə bu ayırmalar 420 milyon dollara yaxın olmuşdur.

ABŞ-ın MNT-si tərəfindən nəzərdə tutulan bəzi konkret məqsədlər aşağıdakılardır:

-Multitetrabit tutumlu yaddaşı olan, çox kiçik ölçülü yaddaş qurğularının yaradılması;

-Atomar və molekulyar səviyyələrdə maddələrin və materialların emal texnologiyalarının inkişafı;

-Olduqca möhkəm materialların yaradılması və onların əsasında yeni nəqliyyat vasitələrinin yaradılması;

-Olduqca incə tranzistorların yaradılması və kompüterlərin sürətlik fəaliyyətini milyon dəfə artırmaq;

-Xərçəng xəstəliyinə qarşı genetik və tibbi preparatların yaradılması;

-Ətraf mühitin mühafizəsi üçün yeni materialların və proseslərin yaradılması; suyun və havanın yeni təmizlənmə üsulları;

-Günəş batareyalarının faydalı iş əmsalını iki dəfə artırmaq.

ABŞ-dan fərqli olaraq Avropa ölkələri nanotexnologiyalar sahəsində sərbəst inkişaf strategiyasını seçmişlər. Ayrı-ayrı Avropa ölkələrində bu istiqamətdə aparılan işlərdən qısa qeydləri verməyi vacib saydıq.

Almaniya. Bu ölkədə nanotexnoloji tədqiqatlar əsasən Təhsil, elm, tədqiqatlar və texnologiyalar nazirliyi (TETTN) tərəfindən müdafiə olunur və o, bu məqsədlə 1997-ci ildən başlayaraq hər il 50 milyon dollar vəsait ayırır.

1998-ci ildə Almaniya nanotexnologiyalar ilə əlaqəli olan beş tədqiqatlar üzrə şura (FTS) rəhbərlik edir və hər il bu sahəyə 7 milyon dollar vəsait ayırır. Bununla yanaşı Milli fiziki laboratoriya tərəfindən Nanotexnologiyalar üzrə Təşəbbüs işlənilib hazırlanmışdır.

Fransa. Nanotexnologiyaların inkişaf strategiyasını Milli elmi tədqiqatlar mərkəzi (CNRS) müəyyən edir. Bu mərkəzin proqramları üzrə 40-a yaxın fiziki və 20 kimyəvi laboratoriyalara ildə 40 milyon dollara yaxın vəsait alırlar.

İsveçrə. Bu ölkədə nanotexnologiyalar sahəsində tədqiqatların maliyyələşdirilməsinə ildə 10 milyon dollar vəsait ayrılır. Bundan əlavə Angstrom Consortium korporasiyası nanoörtüklər yaradılması üzrə proqramın maliyyələşdirilməsinə ildə 800 min dollar vəsait ayırır.

O da məlumdur ki, ən azı beş iri sənaye təşkilatı nanotexnologiyanın müxtəlif istiqamətlərində tədqiqatlar aparır.

İsveçrə. Bu ölkədə "TOP NANO 21 Projects" adlı proqram həyata keçirilir ki, bu proqram nanotexnologiyalar üzrə tədqiqatların və onların nəticələrinin sənaye istehsalında istifadəsinin strategiyasını müəyyən edir.

Qeyd edək ki, nanotexnologiyalar sahəsində Yaponiyanın məsrəfləri demək olar ki, ABŞ-ın məsrəfləri ilə

bərabərləşib.

Müxtəlif ölkələrdə nanotexnologiyalar üzrə maliyyənin artımı aşağıdakı cədvəldə verilir. Qoyulmuş vəsaitin həcminə görə əsas rəqabət yəqin ki, məhz ABŞ və Yaponiya arasında gedəcəkdir.

2001-ci ilin aprelində Yaponiyanın Elm və Mədəniyyət Nazirliyi Tsukuba şəhərində nanomaterialları öyrənmək üçün Mərkəz yaratmışdır və burada "inqilabi" adlandırılan materialların hazırlanması və tədqiqi sahəsində işlər aparılır.

Müxtəlif ölkələrdə nanotexnologiyalara ayrılan vəsaitin artımı				
Ölkə və ya region	Rəsmi büdcə ayırmaları (milyon ABŞ dolları ilə)			
	1998	1999	2000	2001
Yaponiya	120	157	250	420
ABŞ	116	255	270	422
Avropa (Al+İsveçrə)	128	165	200	225
Digər ölkələr (avstraliya, Knada, Çin, MDV ölkələri, Koreya, Singapur, Tayvan)	70	-	110	200
Ümumi məsrəflər	434	577	830	1267

İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT

1. Н.Кобаяси. Введение в нанотехнологию. Москва, БИНОМ, Лаборатория знаний. 2007, 134 с.
2. Н.В. Меньшутина. Введение в нанотехнологию. Калуга. Издательство научной литературы Бочкаревой Н.Ф., 2006, 131 с.
3. Р.А Андреевский, А.Б. Рагуля. Нано структурные материалы. Москва, АСАДЕМА, 2005, 179 с.
4. Г.Б.Сергеев. Нанокимия, Москва, Университет книжный дом, 2007,333 с.
5. М.Б.Генералов. Криохимическая нанотехнология. Москва, икц «Академкнига», 2006, 325 с.
6. Ж.Успехи химия, Том 72, номер 5, 2003, стр 419-437.
7. Ж.Успехи химия, Том 71, номер 12, 2002, с. 1107-1119.
8. Ж.Успехи химия, Том 71, номер 3, 2002, с. 203-224.
9. Ж.Успехи химия, Том 73, №5, 2004, с. 492-525.
10. Ж.Успехи химия, Том 73, номер 2, 2004, с. 123-170.
11. Ж.Успехи химия, Том 75, номер 12, 2006, с. 1193-1211.
12. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследования. Под редакцией М.К. Роко, Р.С.Уильямса, П.Аливисатоса, Пер.с англ. Москва, Мир, 2002, 292 с.
13. Морохов И.Д, Трусов Л.И.Лаповок В.Н. физические явления в ультрадисперсных средах. Москва,

Энергоатомиздат, 1984, 224 с.

14. Беляков А.В. Методы получения неорганических неметаллических наночастиц. Москва, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2003, 80 с.
15. Валиев Р.З. Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Москва, Логос, 2000, 271 с.
16. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. Москва, Наука, 1986, 366с.
17. Демиховский В.Я. Вугальтер Г.А. физика квантовых низкоразмерных структур, Москва, Логос, 2000, 248с.
18. Андриевский Р.В. Состояние разработок и перспективы в области порошковых наноструктурных материалов // Порошковая металлургия (Минск), 1999, № 22, с.119-126.
19. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденция развития нанохимии и нанотехнологии / Российский химический журнал. 2000, Т.44, № 6, с.23-31.
20. Елейцкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства\ Ж. Успехи физических наук , 2002, Т.172, № 4, с. 401-438.
21. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Ж.Успехи химии. 2001, Т.70, №10, с.934-973.
22. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materialia 2000, vol 48. P.1-29.
23. Бухтияров В.И. Слинько М.Г. Металлические

- наносителя в катализе // Успехи химии. 2001, Т.70, с 167-171.
24. Сергеев Г.Б. Нанохимия металлов. Успехи химии, 2001, Т.70, с.915-933.
 25. Суздаев И.П., Суздаев И.П. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. 2001, Том 70, с.303-240.
 26. Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. В 5 т. т.2. Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии. Москва, Граница. 2007, 664с.

MÜNDƏRİCAT

	Səh.
ÖN SÖZ	3
GİRİŞ	5
1. NANOKİMYANIN BƏZİ TERMİNLƏRİ VƏ ANLAYIŞLARI	7
2. NANOHISSƏCİKLƏRİN ALINMA ÜSULLARI HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT	13
3. NANOHISSƏCİKLƏRİN QAZ FAZADA ALINMASI	18
3.1. Nanohissəciklərin qaz fazada çökdürülməsi	18
4. NANOHISSƏCİKLƏRİN MAYE FAZADA ALINMASI	29
5. MAYE FAZADA NANOHISSƏCİKLƏRİN ALINMASINA AİD NÜMUNƏLƏR	38
6. PLAZMA İSTİFADƏ ETMƏKLƏ NANOHISSƏCİKLƏRİN ALINMASI	41
7. NANOHISSƏCİKLƏRİN MEXANOKİMYƏVİ SİNTEZİ	45
8. NANOMATERİALLARIN ALINMASININ BİOKİMYƏVİ ÜSULLARI	47
9. NANOHISSƏCİKLƏRİN KRİOKİMYƏVİ SİNTEZİ	49
10. METALLARIN ATOMLARININ VƏ NANOHISSƏCİKLƏRİNİN KRİOKİMYASI	53
10.1. Maqnezium hissəciklərinin reaksiyaları	54
10.2. Nadir torpaq elementlərinin reaksiyaları	64
10.3. Aktivlik, selektivlik və ölçü effektləri	67
11. KİMYƏVİ NANOREAKTORLAR	71
11.1. Dövri sistemin III-VIII qruplarının keçid elementləri	75
11.2. Dövri sistemin VIII qrup elementləri	80

11.3. Mis və sink yarımqrupu	86
11.4. Nanohissəciklər iştirakı ilə ansambllar	89
11.5. Karbonun nanokimyada əhəmiyyəti	92
12. KARBON OLMAYAN NANOTRUBKALAR	98
13. NANOHISSƏCİKLƏR ÜZƏRİNDƏ KATALİZ	101
14. NANOÖLÇÜLÜ OKSIDLƏRİN BƏZİ REAKSIYALARI	104
15. NANOHISSƏCİKLİ YARIMKEÇİRİCİLƏR VƏ SENSORLAR	107
16. NANOMATERIALLAR VƏ ƏTRAF MÜHİT	110
17. NANOTEXNOLOGIYANIN TƏTBİQİNİN İQTISADI VƏ SOSIAL NƏTİCƏLƏRİ	115
17.1. Elektronika və informasiya texnologiyası	115
17.2. Qlobal problemlərin yeni həlli yolları	116
17.3. Nanotexnologiya və həyat haqqında elmin inkişafı	119
17.4. Nanotexnologiyanın aviasiyada və kosmanavtikada istifadə imkanları	120
18. DÜNYA MİQYASINDA NANOTEXNOLOGİYANIN İNKİŞAFI	123
İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT	128