

УДК 544.72:532.785:539.22

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВОДНОЙ СУБФАЗЫ В МЕХАНИЗМЕ САМООРГАНИЗАЦИИ ТЕКСТУР СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ ПОД ЛЕНГМЮРОВСКИМ МОНОСЛОЕМ

© 2011 г. Н. А. Бульенков, Е. А. Желиговская, В. В. Клечковская*, Г. И. Ивакин*

Институт физической химии и электрохимии, Москва

E-mail: lmm@phyc.che.ac.ru

**Институт кристаллографии РАН, Москва*

E-mail: klechvv@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 03.09.2010 г.

Рассмотрен структурный механизм самоорганизации аксиальных текстур нанокристаллов сульфидов металлов из водной субфазы под конденсированным ленгмюровским монослоем из молекул жирных кислот с учетом существования на поверхности водной субфазы тонкого структурированного поверхностного слоя воды.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее были установлены структурное соответствие и метрическая соразмерность между некристаллическими параметрическими структурами из молекул воды и различными биологическими молекулами, а также неорганическими составляющими биологических систем [1–5]. Это позволило высказать предположение о том, что вода играет системообразующую роль в самоорганизации биологических систем (а также многих синтетических наносистем) [6]: происходит метрический отбор неводных компонент рассматриваемых систем по соответствию с параметрами структуры водной составляющей [1–4].

Роль параметрических структур воды в самоорганизации молекул биополимеров в водной среде была рассмотрена в [1–4].

Путем дисперсионных преобразований кристаллических связанных модулей структуры льда Ih были построены некристаллические модули (Н-модули), в которых торсионный угол водородных связей между молекулами воды принимает значение $\sim 38^\circ$ [1, 2, 4]. Метрическое, топологическое и симметричное соответствие между параметрическими структурами связанной воды, состоящими из Н-модулей, и известными из эксперимента структурами нативных форм периодических биополимеров позволило предположить, что именно подобная гидратная оболочка определяет конформацию биополимера в водном растворе [1, 4].

Одним из процессов самоорганизации в биологических системах является биоминерализация, т.е. рост неорганических кристаллов на органической матрице. Биоминерализация происходит при образовании кости из коллагена и

гидроксиапатита, формировании зубной эмали, створок ракушек и т.д. В [5] рассмотрена роль структур связанной воды при формировании костной ткани (остеона). Показано, что образование спиралей 30/11, состоящих из собранных в Н-модули молекул воды, которые могут связываться водородными связями с молекулами коллагена и тетраэдрами $[\text{PO}_4]$ гидроксиапатита, приводит к упорядочению трехрядных спиралей коллагена в фибриллы и кристаллические слои, а также обеспечивает наблюдаемую ориентацию кристаллитов гидроксиапатита относительно спиралей коллагена. Высокое содержание связанной воды в кости (3–5 мас. %) и то обстоятельство [7], что объем кристаллитов гидроксиапатита примерно равен объему воды, вытесненной из первичного геля коллагена при формировании кости, подтверждают организующую роль связанной воды в этом процессе.

Во всех рассмотренных выше случаях образование структур связанной воды обязательно связано с наличием границы раздела между водной и какой-либо другой (жидкой, твердой или газообразной) фазами. Предположение о структурированности поверхностного слоя (ПС) жидкостей на границах с различными фазами высказывалось ранее [12–14 и указанная в них литература].

В настоящей работе рассматривается простейший биомиметический аналог биоминерализации – образование нанокристаллов неорганических соединений под ленгмюровским монослоем – на примере кристаллизации сульфидов различных металлов под монослоями из молекул жирных кислот (ЖК). Показана возможная структурообразующая роль ПС воды, на котором находится монослой ЖК, в формировании нанокристаллов

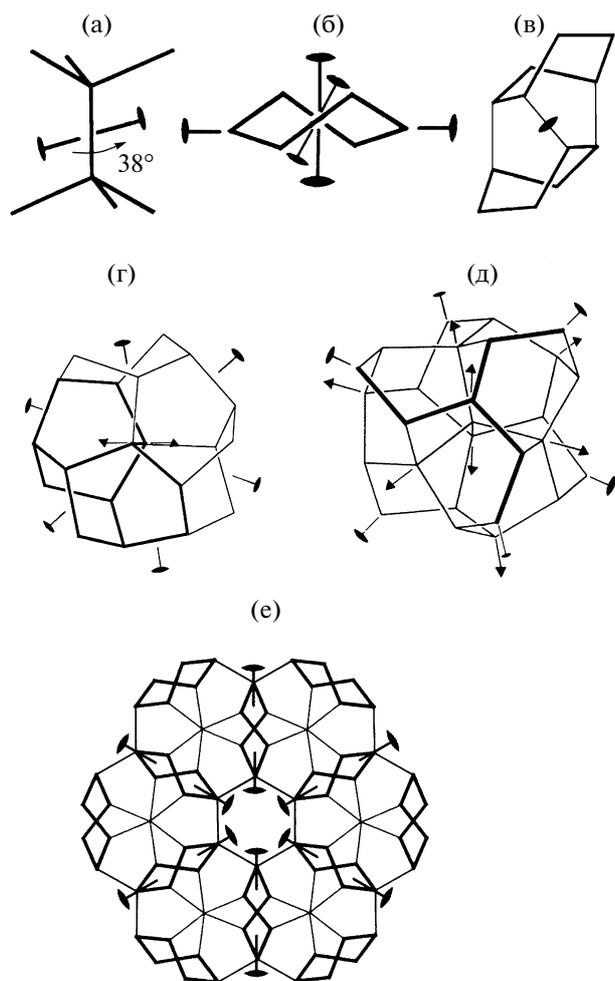


Рис. 1. Димер из молекул воды с торсионным углом $\sim 38^\circ$ (а). Гексацикл в конформации «твист-ванна» (группа симметрии D_2) (б). Н-модуль (C_2); жирными линиями выделены два гексацикла в конформации «твист-ванна»: исходный и полученный последовательным присоединением трех димеров (в). Триплет (D_3), выделен один из трех составляющих его Н-модулей (г). Т-узел ($T-23$), выделен триквтер, а остальные атомы принадлежат триплету (д). Плоский кристаллический слой из триплетов, полученный их двойникованием по бинарной операции симметрии C_2 ; показаны соответствующие двойные оси, которые проходят через общие боковые твист-ванны триплетов, обозначенные жирными линиями (е).

сульфидов металлов определенной структуры, морфологии и ориентации относительно ленгмюровского монослоя.

В [12] был построен модельный кристаллический аппроксимант структуры ПС воды и последовательность его адаптивных структурных модификаций, кооперативным образом перестраивающихся друг в друга с сохранением определенного структурного инварианта при поджатии образованного на ПС воды ленгмюровского монослоя. На основе этой модели в настоящей работе рассмотрена возможная структура ПС водной субфа-

зы под ленгмюровским монослоем в условиях экспериментов [8–11] по образованию нанокристаллов сульфидов металлов и показано структурное и метрическое соответствие между сеткой свободных водородных связей внутренней поверхности ПС и сеткой атомов серы на растущих параллельно ПС гранях нанокристаллов сульфидов. Это позволяет предположить эпитаксиальный механизм роста рассматриваемых нанокристаллов с внутренней стороны тонкого структурированного поверхностного слоя воды под ленгмюровским монослоем.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ АППРОКСИМАНТ СТРУКТУРЫ ПС ВОДЫ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ЕГО АДАПТИВНЫХ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ

Для того, чтобы структура была стабильна, она должна состоять из замкнутых цепей связей. Ранее было показано [15], что для локальных замкнутых петель тетраэдрических связей величина торсионного угла может принимать три значения: 60° , 0° и 38° . В первых двух случаях имеем трехмерные кристаллические структуры типа сфалерита (60°) и типа вюрцита (0° и 60°), реализующиеся из молекул воды при нормальном давлении (льды Ic и Ih соответственно). Поэтому модельный двумерный кристаллический аппроксимант структуры ПС воды был построен из замкнутых петель связей (модулей), в которых торсионный угол имеет величину $\sim 38^\circ$ [12].

Димеры из молекул воды с торсионным углом $\sim 38^\circ$ (рис. 1а) объединялись в гексацикл с конформацией «твист-ванна» (рис. 1б). Дальнейшее последовательное добавление к исходной твист-ванне трех димеров с торсионным углом $\sim 38^\circ$ позволило получить Н-модуль (точечная группа симметрии C_2 , 12 молекул H_2O), состоящий из семи твист-ванн (рис. 1в). Н-модуль также может быть получен диспирационным ($+60^\circ$) преобразованием кристаллических модулей структуры типа вюрцита [1, 4]. Затем Н-модули объединялись в кластеры, наиболее крупными из которых являются триплет (группа D_3 , 20 молекул H_2O) (рис. 1г) и Т-кластер (группа $T-23$, 27 молекул H_2O) (рис. 1д), который состоит из триплета и триквтера. Также Т-кластер можно представить состоящим из четырех взаимопроникающих триплетов. Попарное соединение триплетов по боковым гексациклам, соответствующее их двойникованию по бинарной операции симметрии C_2 , позволяет получить плоский кристаллический слой со структурой с пр. гр. $G_2^3 - P622$ и периодом $a = 10.2 \text{ \AA}$ (рис. 1е), который и был выбран в качестве модельного кристаллического аппроксиманта структуры ПС воды [12].

На основе этой модели был объяснен целый ряд таких экспериментально наблюдаемых свойств ПС воды, как сверхпластичность, высокая электропроводность, проницаемость для молекул газов, отсутствие образования кристаллического льда Ih при замерзании, смачиваемость поверхностей ряда веществ и т.д. Кроме того, рассмотрена роль ПС воды в формировании ленгмюровских монослоев ЖК [12]. В отличие от общепринятого представления о том, что изломы на изотерме сжатия соответствуют главным образом перестройке гидрофобных хвостов молекул ПАВ, предполагалось, что при сжатии монослоя из-за связанности водородной связью гидрофильной группы молекулы ПАВ с молекулой ПС воды происходит перестройка структуры ПС воды, аналогичная фазовому переходу в двумерных пленках, а изломы на изотерме сжатия соответствуют переходу от одной структуры ПС к другой. Построена соответствующая последовательность адаптивных структур ПС воды, кооперативным образом перестраивающихся друг в друга с сохранением определенного структурного инварианта (рис. 2).

Кристаллический аппроксимант структуры ПС воды на границе с газовой фазой (пр. гр. $G_2^3 - P622$; $a = 10.2 \text{ \AA}$; $s = 30.03 \text{ \AA}^2$, где s – площадь на молекулу ПАВ при заселении ими всех позиций на сетке молекул воды со свободными водородными связями, расстояние между которыми не меньше «толщины» молекулы ПАВ $\sim 4.5 \text{ \AA}$) представлен на рис. 2а (сверху – вид вдоль нормали к ПС; снизу – вид вдоль гексагональных каналов в ПС, параллельных направлениям $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$). Разрыв самых напряженных связей в кристаллическом аппроксиманте, удаление молекул, между которыми были разорваны связи, и последующая релаксация приводят к образованию сетчатой структуры ($a = 9.7 \text{ \AA}$; $s = 27.16 \text{ \AA}^2$). На рис. 2б показана сетка водородных связей на внешней стороне этой структуры. При описанном преобразовании неизменными остаются этаноподобные фрагменты структур, верхние части которых на рис. 2б выделены треугольниками из тонких линий, а нижние части находятся на внутренней стороне ПС и на рис. 2б не изображены. Ближайшие молекулы воды соседних этаноподобных фрагментов не могут одновременно присоединять молекулы ЖК, так как расстояние между ними равно длине соединяющей их водородной связи ($< 2.8 \text{ \AA}$), т.е. существенно меньше толщины гидрофобного хвоста молекулы ЖК. Поэтому при плотном заполнении молекулами ЖК сетки молекул воды со свободными водородными связями может быть занята только половина позиций.

Последующее сжатие сетчатой структуры приводит к объединению соседних этаноподобных фрагментов. Для этого необходим поворот верх-

них частей всех таких фрагментов в направлениях, указанных стрелками на рис. 2б (и соответствующий поворот нижних частей этих фрагментов в противоположных направлениях), и удаление двух молекул воды (по одной из верхней и нижней частей) для каждой пары объединяющихся фрагментов. В результате образуется слюдоподобная структура ($a = 8.9 \text{ \AA}$; $s = 22.86 \text{ \AA}^2$), изображенная на рис. 2в. В отличие от первых двух структур, на внешней стороне слюдоподобной структуры к каждой молекуле со свободной водородной связью может быть присоединена молекула ЖК, так как расстояние между такими молекулами составляет 4.45 \AA .

При дальнейшем сжатии новые незаселенные позиции ПС могут возникнуть только в результате сдвиговой деформации, что приводит к образованию фибриллярной структуры ПС, вид вдоль нормали к которой и сбоку в двух направлениях, обозначенных жирными стрелками, изображен на рис. 2г. Эта структура соответствует гексагональной упаковке молекул ЖК ($a = 4.45 \text{ \AA}$; $s = 17.15 \text{ \AA}^2$). Площади на молекулу ЖК, рассчитанные для перечисленных адаптивных структур ПС, оказались в хорошем соответствии с экспериментальными значениями для точек излома на изотерме сжатия монослоев ЖК.

Таким образом, согласно развитым в [12] представлениям, ПС воды на границе с газовой фазой имеет определенную структуру, отвечающую стереохимическим параметрам водородных связей между молекулами воды (рис. 1е, 2а). Молекулы формирующегося на ПС воды ленгмюровского монослоя образуют водородные связи с молекулами воды, составляющими ПС. При поджатии происходит смещение молекул ЖК, но связи между молекулами ЖК и молекулами воды не разрываются, а происходят кооперативные переходы из одной адаптивной структуры ПС воды в другую (рис. 2). Это соответствует существенно меньшим энергетическим затратам, чем в случае необходимости разрыва водородных связей между молекулами монослоя и воды. Начало и конец перехода между двумя последовательными адаптивными структурами i и $i + 1$ с площадями на одну молекулу ЖК s_i и s_{i+1} характеризуются изломами на изотерме сжатия в точках с площадью на молекулу s_i и s_{i+1} соответственно.

ВЫБОР АДАПТИВНОЙ СТРУКТУРЫ ПС ВОДЫ, СООТВЕТСТВУЮЩЕЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ УСЛОВИЯМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ

Ранее методами дифракции электронов и просвечивающей электронной микроскопии были изучены нанокристаллы CdS, выращенные под ленгмюровским монослоем арахиновой кислоты

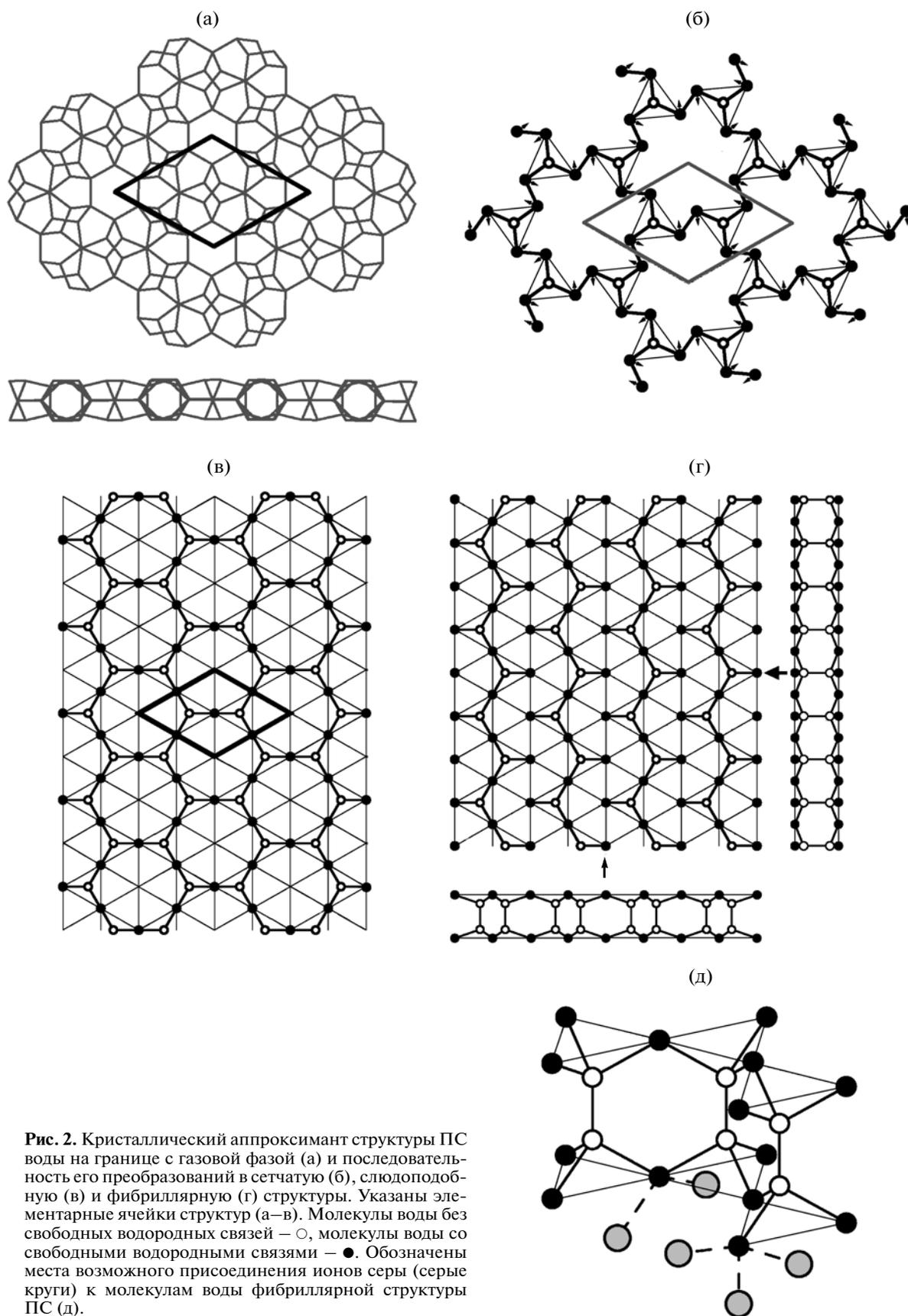


Рис. 2. Кристаллический аппроксимант структуры лед воды на границе с газовой фазой (а) и последовательность его преобразований в сетчатую (б), слюдоподобную (в) и фибриллярную (г) структуры. Указаны элементарные ячейки структур (а–в). Молекулы воды без свободных водородных связей – \circ , молекулы воды со свободными водородными связями – \bullet . Обозначены места возможного присоединения ионов серы (серые круги) к молекулам воды фибриллярной структуры лед (д).

из субфазы, содержащей водный раствор соли CdCl_2 [8]; CdS , выращенные под ленгмюровским монослоем бегеновой кислоты из субфазы, содержащей водный раствор соли $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [9, 10]; PbS – под монослоем стеариновой кислоты из субфазы, содержащей водный раствор нитрата свинца [10], и ZnS – под монослоем арахидиновой кислоты из субфазы, содержащей водный раствор ацетата цинка [11].

Из субфазы, содержащей CdCl_2 , нанокристаллы CdS выращивались под монослоем с площадью на молекулу жирной кислоты $s = 20 \text{ \AA}^2$ [8], что соответствует сосуществованию слюдоподобной адаптивной структуры ПС воды ($s = 22.86 \text{ \AA}^2$) с наиболее плотной фибриллярной структурой ($s = 17.15 \text{ \AA}^2$). Во всех остальных случаях нанокристаллы сульфидов металлов выращивались при поверхностном давлении $\pi = 28 \text{ мН м}^{-1}$ [9–11], что также соответствует значению $s \approx 20 \text{ \AA}^2$ и отвечает наиболее упорядоченной структуре монослоя [16]. Таким образом, условия образования нанокристаллов относятся к области сосуществования слюдоподобной и наиболее плотной, фибриллярной адаптивных структур ПС воды. Так как эти структуры имеют одинаковые параметры и различаются в основном занятостью определенных позиций молекул воды, далее будем рассматривать формирование нанокристаллов сульфидов металлов на внутренней поверхности более плотной, фибриллярной адаптивной структуры ПС.

Как указывалось выше, согласно представлениям [12], при сжатии монослоя разрыва водородных связей между молекулами ЖК монослоя и молекулами воды ПС субфазы не происходит. Поэтому молекулы ЖК переносят оказываемое на них внешнее воздействие на ПС, в результате чего с ростом поверхностного давления происходит последовательность перестроек структуры ПС и, следовательно, связанного с ним монослоя. Расстояния между молекулами ЖК в монослое зависят от расстояний между молекулами воды ПС со свободными водородными связями, куда могли бы присоединиться гидрофильные группы ЖК, и от взаимодействия между их гидрофобными хвостами, которое имеет в основном характер стерического отталкивания. Особенности взаимодействия между гидрофобными хвостами различных молекул приводят к некоторому изменению параметров монослоя и, следовательно, параметров структуры ПС, на котором находится монослой, по сравнению с расчетными для модельного ПС. Отметим, что адаптивные структуры воды могут деформироваться в пределах упругости водородных связей, изменяя свою симметрию с гексагональной на ромбическую или моноклинную.

Гидрофильные группы молекул монослоя связаны с молекулами верхней поверхности ПС во-

ды, а ионы серы из водной субфазы могут присоединяться к молекулам воды со свободными водородными связями на нижней стороне ПС (рис. 2д). Соответствие между возможными позициями ионов серы, связанных с молекулами воды внутренней поверхности ПС, и позициями ионов серы на гранях кристаллов сульфидов может привести к эпитаксиальному механизму роста кристаллов соответствующими гранями, параллельными ПС. Поэтому чтобы проверить, в каких случаях такой механизм возможен, нужно изучить метрические соответствия между параметрами ПС воды, совпадающими с параметрами находящегося на нем монослоя, и параметрами соответствующих граней нанокристаллов сульфидов.

МЕТРИЧЕСКИЕ СООТВЕТСТВИЯ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЕВ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ ГРАНЕЙ НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДОВ ПРИ ЭПИТАКСИАЛЬНОМ РОСТЕ

В таблице приведены наиболее близкие к целым числам отношения периодов по различным направлениям в структурах ленгмюровских монослоев, под которыми наблюдали эпитаксиальный рост нанокристаллов сульфидов, и на гранях нанокристаллов, ориентированных параллельно монослоям. Исходя из них была определена ориентация эпитаксиально растущих граней сульфидов Cd , Pb и Zn относительно монослоя, а следовательно, и относительно структурированного ПС водной субфазы, находящегося под монослоем. Полученные ранее данные о формировании кристаллических доменов солей ЖК при переносе монослоев с субфазы, содержащей ионы металлов [16], привели к рассмотрению эпитаксиального роста сульфидов непосредственно на молекулах монослоя, начиная с присоединения к ним ионов металла [8–11] (заметим, что структура ПС не препятствует проникновению ионов металла к гидрофильным концам молекул ЖК). Покажем, что наличие тонкого структурированного ПС под ленгмюровским монослоем не ухудшает условий эпитаксиального роста сульфидов, если он начинается с присоединения к нижней стороне ПС ионов серы, и приводим соответствующие схемы эпитаксиального роста нанокристаллов сульфидов на нижней стороне тонкого структурированного ПС водной субфазы под ленгмюровским монослоем.

Нанокристаллы CdS . Рост кубической модификации (типа сфалерита) $\text{CdS}(\text{sph})$ с гранью (110), параллельной монослою, наблюдался под монослоем бегената кадмия CdBeh из субфазы, содержащей $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, причем в начале процесса бегенат кадмия имел области и гексагональной, и ромбической структуры, а в конце – только ромбической [9, 10].

Параметры лентгмюровских монослоев жирных кислот и граней кристаллов сульфидов металлов и наиболее близкие к целочисленным метрические соотношения между ними

| Параметры монослоя | Параметры кристалла | Метрические соотношения между различными направлениями в монослое и на некоторых гранях кристаллов |
|---|---|--|
| Бегенат кадмия CdBeh(<i>orth</i>) $a = 4.96 \text{ \AA}$ $b = 7.39 \text{ \AA}$ $a_{\langle 110 \rangle} = (a^2 + b^2)^{1/2} = 8.900 \text{ \AA}$ $a_{\langle 310 \rangle} = (9a^2 + b^2)^{1/2} = 16.614 \text{ \AA}$ $\Phi_{[310][1\bar{1}0]} = 83.6^\circ$ | CdS(<i>sph</i>) (тип сфалерита) $a = 5.82 \text{ \AA}$ $a_{\langle 110 \rangle} = a\sqrt{2} = 8.231 \text{ \AA}$ $\frac{1}{2}a_{\langle 110 \rangle} = 4.115 \text{ \AA}$ | Грань (1 $\bar{1}0$)CdS(<i>sph</i>): $\frac{a_{\langle 310 \rangle} \text{CdBeh}(\textit{orth})}{2a_{\langle 110 \rangle} \text{CdS}(\textit{sph})} = \frac{16.614}{4 \times 4.115} = 1.009 (\Delta = 0.9\%);$ $\frac{2a_{\langle 110 \rangle} \text{CdBeh}(\textit{orth})}{3a_{\text{CdS}(\textit{sph})}} = \frac{2 \times 8.9}{3 \times 5.82} = 1.019 (\Delta = 1.9\%)$ |
| | Бегенат кадмия CdBeh(<i>hex</i>) $a = 4.80 \text{ \AA}$ $a_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} = a\sqrt{3} = 8.314 \text{ \AA}$ | CdS(<i>w</i>) (тип вюрцита) $a = 4.13 \text{ \AA}; c = 6.69 \text{ \AA}$ $a_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} = a\sqrt{3} = 7.153 \text{ \AA}$ |
| Арахидат цинка ZnAr(<i>hex</i>) $a = 4.80 \text{ \AA}$ $a_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} = a\sqrt{3} = 8.314 \text{ \AA}$ $a_{\langle 41\bar{5}0 \rangle} = a\sqrt{7} = 12.700 \text{ \AA}$ | ZnS(<i>w</i>) $a = 3.81 \text{ \AA}; c = 6.23 \text{ \AA}$ $a_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} = a\sqrt{3} = 6.60 \text{ \AA}$ | Грань (0001)ZnS(<i>w</i>) $\frac{a_{\langle 41\bar{5}0 \rangle} \text{ZnAr}(\textit{hex})}{2a_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \text{ZnS}(\textit{w})} = \frac{12.70}{2 \times 6.60} = 0.962 (\Delta = 3.8\%)$ |
| | ZnS(<i>sph</i>) $a = 5.412 \text{ \AA}$ $a_{\langle 110 \rangle} = a\sqrt{2} = 7.654 \text{ \AA}$ $\frac{1}{2}a_{\langle 110 \rangle} = 3.827 \text{ \AA}$ $a_{\langle 112 \rangle} = a\sqrt{6} = 13.257 \text{ \AA}$ | Грань (111)ZnS(<i>sph</i>) $\frac{a_{\langle 41\bar{5}0 \rangle} \text{ZnAr}(\textit{hex})}{a_{\langle 112 \rangle} \text{ZnS}(\textit{sph})} = \frac{12.70}{13.257} = 0.957 (\Delta = 4.3\%)$ |
| Арахидат цинка ZnAr(<i>orth</i>) $a = 4.94 \text{ \AA}$ $b = 7.84 \text{ \AA}$ $a_{\langle 110 \rangle} = (a^2 + b^2)^{1/2} = 9.267 \text{ \AA}$ $a_{\langle 310 \rangle} = (9a^2 + b^2)^{1/2} = 16.766 \text{ \AA}$ $\Phi_{[310][1\bar{1}0]} = 85.6^\circ$ | ZnS(<i>w</i>) $a = 3.81 \text{ \AA}; c = 6.23 \text{ \AA}$ $a_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} = a\sqrt{3} = 6.60 \text{ \AA}$ | Грань (0001)ZnS(<i>w</i>): $\frac{4a_{\text{ZnAr}(\textit{orth})}}{3a_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \text{ZnS}(\textit{w})} = \frac{4 \times 4.94}{3 \times 6.60} = 0.998 (\Delta = 0.2\%);$ $\frac{b_{\text{ZnAr}(\textit{orth})}}{2a_{\text{ZnS}(\textit{w})}} = \frac{7.84}{2 \times 3.81} = 1.029 (\Delta = 2.9\%).$ Грань (01 $\bar{1}0$)ZnS(<i>w</i>): $\frac{3a_{\text{ZnAr}(\textit{orth})}}{4a_{\text{ZnS}(\textit{w})}} = \frac{3 \times 4.94}{4 \times 3.81} = 0.972 (\Delta = 3.8\%);$ $\frac{4b_{\text{ZnAr}(\textit{orth})}}{5c_{\text{ZnS}(\textit{w})}} = \frac{4 \times 7.84}{5 \times 6.23} = 1.007 (\Delta = 0.7\%)$ |
| | ZnS(<i>sph</i>) $a = 5.412 \text{ \AA}$ $a_{\langle 110 \rangle} = a\sqrt{2} = 7.654 \text{ \AA}$ $\frac{1}{2}a_{\langle 110 \rangle} = 3.827 \text{ \AA}$ $a_{\langle 112 \rangle} = a\sqrt{6} = 13.257 \text{ \AA}$ | Грань (111)ZnS(<i>sph</i>): $\frac{8a_{\text{ZnAr}(\textit{orth})}}{3a_{\langle 11\bar{2} \rangle} \text{ZnS}(\textit{sph})} = \frac{8 \cdot 4.94}{3 \cdot 13.257} = 0.994 (\Delta = 0.6\%);$ $\frac{b_{\text{ZnAr}(\textit{orth})}}{a_{\langle 1\bar{1}0 \rangle} \text{ZnS}(\textit{sph})} = \frac{7.84}{7.654} = 1.024 (\Delta = 2.4\%).$ Грань (110)ZnS(<i>sph</i>): $\frac{2b_{\text{ZnAr}(\textit{orth})}}{3a_{\text{ZnS}(\textit{sph})}} = \frac{2 \cdot 7.84}{3 \cdot 5.412} = 0.966 (\Delta = 3.4\%);$ $\frac{3a_{\text{ZnAr}(\textit{orth})}}{2a_{\langle 1\bar{1}0 \rangle} \text{ZnS}(\textit{sph})} = \frac{3 \cdot 4.94}{2 \cdot 7.654} = 0.968 (\Delta = 3.2\%)$ |
| Стеарат свинца PbSt(<i>hex</i>) $a = 4.80 \text{ \AA}$ $a_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} = a\sqrt{3} = 8.314 \text{ \AA}$ | PbS $a = 5.94 \text{ \AA}$ $a_{\langle 110 \rangle} = \sqrt{2}a = 8.40 \text{ \AA}$ | Грань (111)PbS: $\frac{a_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \text{PbSt}(\textit{hex})}{a_{\langle 1\bar{1}0 \rangle} \text{PbS}} = \frac{8.314}{8.40} = 0.990 (\Delta = 1\%)$ |

В этом случае имеется хорошее метрическое соответствие между направлениями $\langle 310 \rangle$ CdBeh(*orth*) и $\langle 110 \rangle$ CdS(*sph*), а также между $\langle 110 \rangle$ CdBeh(*orth*) и $\langle 001 \rangle$ CdS(*sph*), но угол между $[310]$ и $[1\bar{1}0]$ в монослое CdBeh(*orth*) равен 83° , а направления $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ на грани (110) CdS(*sph*) взаимно перпендикулярны.

Схема эпитаксиального роста грани (110) CdS(*sph*) на нижней поверхности фибриллярной структуры ПС воды приведена на рис. 3а. Согласно рассмотренной выше модели, в фибриллярной адаптивной модификации структуры ПС воды сетка молекул воды со свободными водородными связями имеет те же параметры, что и находящийся над ПС монослой CdBeh(*orth*). Следовательно, расстояния между молекулами воды, имеющими свободные водородные связи и расположенными под монослоем параллельно направлению $\langle 310 \rangle$ CdBeh(*orth*), находятся в таком же хорошем метрическом соответствии с расстояниями между атомами серы в ряду, параллельном $[1\bar{1}0]$ CdS(*sph*). Поэтому молекулы воды в таких рядах могут присоединить своими свободными водородными связями каждый второй атом серы из ряда $[1\bar{1}0]$ CdS(*sph*). Это объясняет установленную экспериментально взаимную ориентацию грани (110) CdS(*sph*) и (001) монослоя $(110)[1\bar{1}0]$ CdS(*sph*) \parallel $(001)[310]$ CdBeh(*orth*).

Эпитаксиальный рост кристаллов CdS(*sph*) в перпендикулярном направлении $[001]$ возможен при присоединении каждого третьего атома серы из ряда $[001]$ CdS(*sph*) к молекулам воды со свободными водородными связями на нижней стороне ПС под монослоем вдоль направления $[1\bar{1}0]$ CdBeh(*orth*). Однако в силу различия углов между направлениями $[310]$ и $[1\bar{1}0]$ в монослое CdBeh(*orth*) (83°) и направлениями $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ на грани (110) CdS(*sph*) (90°) и преимущественного роста вдоль $(110)[1\bar{1}0]$ CdS(*sph*) \parallel $(001)[310]$ CdBeh(*orth*) рост в перпендикулярном направлении ограничен. Это объясняет наблюдаемую экспериментально игольчатую морфологию кристаллов CdS(*sph*), имеющих параллельную монослою грань (110) и вытянутых вдоль направления $[1\bar{1}0]$ этой грани.

Исчезновение областей гексагональной модификации монослоя CdBeh в ходе роста под ним нанокристаллов CdS(*sph*) в [9, 10] объяснялось тем, что структура этих областей изменялась на ромбическую под стягивающим действием растущих под ними граней (110) кристаллов CdS(*sph*).

Хорошее метрическое соответствие между параметрами CdBeh(*hex*) в направлениях $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ и

CdS(*sph*) в направлениях $\langle 110 \rangle$ могло бы привести к эпитаксиальному росту кристаллов CdS(*sph*) с параллельной монослою гранью (111) . Соответствующая схема эпитаксиального роста приведена на рис. 3б. Из схемы видно, что молекулы воды со свободными водородными связями, лежащие на внутренней стороне ПС, могут присоединить $3/8$ ионов серы, принадлежащих атомной плоскости (222) CdS(*sph*). Эти ионы серы могут присоединить $5/8$ ионов кадмия, принадлежащих соседней атомной плоскости (111) . В следующей атомной плоскости (222) будут заняты также $5/8$ всех позиций ионов серы, и, наконец, в последующей атомной плоскости (111) , состоящей из ионов кадмия, будут заняты уже все атомные позиции. Отметим, что в экспериментах [9, 10] подобная ориентация нанокристаллов CdS(*sph*) гранью (111) параллельно монослою не наблюдалась.

Атомная плоскость (111) CdS(*sph*) практически не отличается от атомной плоскости (0001) гексагональной модификации (типа вюрцита) CdS(*w*). Структуры CdS(*sph*) и CdS(*w*) различаются только порядком чередования гексагональных слоев из ионов серы и кадмия. Поэтому эпитаксиальный рост грани (0001) CdS(*w*) на внутренней стороне ПС водной субфазы также описывается схемой, приведенной на рис. 3б. Подобный рост нанокристаллов CdS(*w*) с гранью (0001) , параллельной лентгюровскому монослою, наблюдался под монослоем арахидата кадмия из субфазы, содержащей CdCl₂ [8]. Параметры монослоя CdAr в этой работе определены не были, поэтому для сравнения предположили, что они такие же, как у гексагональной фазы CdBeh(*hex*). В этом случае хорошее метрическое соответствие между периодами по направлениям $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ CdAr(*hex*) и $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ CdS(*w*) приводит к эпитаксиальному росту грани (0001) CdS(*w*) по всем трем направлениям $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ и, следовательно, дискообразной морфологии нанокристалла. Как следует из схемы на рис. 3б, ромбическая, а не гексагональная симметрия структуры фибриллярной адаптивной модификации ПС, не приводит к существенному различию условий роста грани (0001) по указанным направлениям $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$.

Нанокристаллы ZnS. Нанокристаллы сульфида цинка образовывались из содержащей ацетат цинка субфазы под монослоем арахидата цинка, содержащего области ZnAr(*orth*), ZnAr(*hex*) и ZnAr(*mon*) ромбической, гексагональной и моноклинной структуры соответственно, и имели структуру типа вюрцита ZnS(*w*) с гранью (0001) , параллельной монослою, или типа сфалерита ZnS(*sph*) с гранью (111) или (110) , параллельной монослою [11].

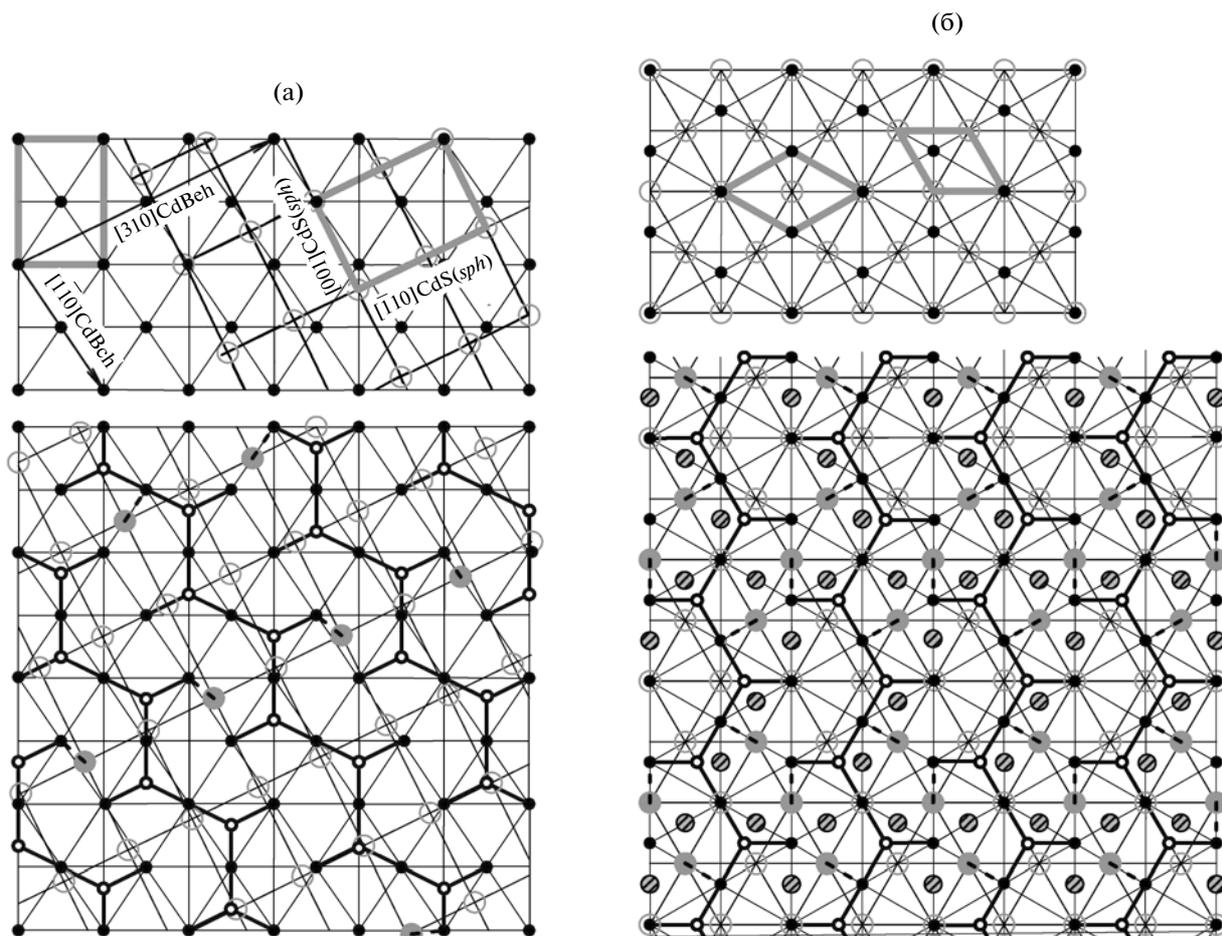
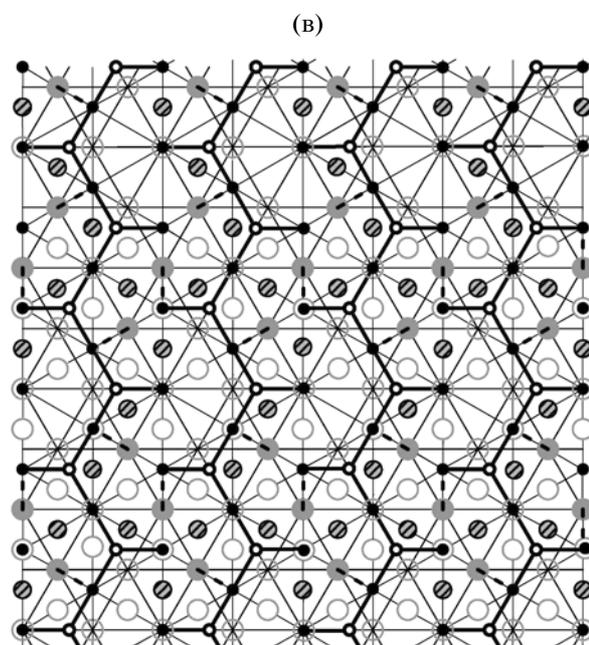


Рис. 3. Метрическое соответствие между плоскостями (110) CdS(*sph*) и (001) CdBeh(*orth*) (верхняя панель) и схема эпитаксиального роста на нижней стороне тонкого структурированного ПС воды с теми же параметрами, что и у находящегося на нем монослоя (нижняя) (а); метрическое соответствие между гранями (111) CdS(*sph*) или (0001) CdS(*w*) и плоскостью (0001) CdBeh(*hex*) (верхняя панель) и соответствующая схема эпитаксиального роста (нижняя) (б). Схема эпитаксиального роста PbS гранью (111), параллельной монослою, на нижней стороне ПС водной субфазы (в). Жирные линии – нижняя часть фибриллярной структуры ПС воды, мелкие черные и белые круги – молекулы воды, соответственно имеющие и не имеющие свободные водородные связи; большие серые круги – атомы серы на соответствующих гранях сульфидов, присоединенные к молекулам воды со свободными водородными связями (пунктирные линии); прозрачные круги – позиции атомов серы на этих же гранях, которые не могут присоединиться к молекулам воды нижней стороны ПС; штрихованные круги – атомы Cd (б) или Pb (в); большими сплошными белыми кругами обозначены атомы серы в плоскости, лежащей под плоскостью из атомов Pb (в).



В этом случае параметры по направлениям $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ZnS(w) и $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ ZnS(sph) соразмерны с точностью до ~5% с параметром по направлению $\langle 41\bar{5}0 \rangle$ гексагональной фазы ZnAr(hex) (таблица), что может привести к эпитаксиальному росту небольших фрагментов граней (0001) ZnS(w) и (111) ZnS(sph) на внутренней стороне ПС субфазы под монослоем ZnAr(hex). Кроме того, имеется удовлетворительное метрическое соответствие между параметрами $a_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ и a ZnS(w), а также $a_{\langle 112 \rangle}$ и $a_{\langle 110 \rangle}$ ZnS(sph) с соответственно параметрами a и b монослоя ZnAr(orth). Это способствует эпитаксиальному росту граней (0001) ZnS(w) и (111) ZnS(sph) также на внутренней стороне ПС под областями монослоя ромбической симметрии. Параметры по направлениям $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ на грани (110) ZnS(sph) и a и c на грани $(10\bar{1}0)$ ZnS(w) удовлетворительно согласуются с периодами соответственно a и b монослоя ZnAr(orth). Таким образом, эпитаксиальный рост фрагментов указанных граней на внутренней поверхности ПС субфазы под монослоем ZnAr(orth) возможен, но рост граней $(10\bar{1}0)$ ZnS(w) в экспериментах [11] не наблюдался.

Так как рассмотренная метрическая соразмерность различных направлений в монослое ZnAr и на гранях (0001) ZnS(w) и (111) и (110) ZnS(sph) весьма приближительна, размер образующихся нанокристаллов ZnS (3–9 нм [11]) существенно ниже, чем в случае CdS (200–300 нм [8–10]). Соответствующие схемы эпитаксиального роста граней (0001) ZnS(w) и (111) ZnS(sph) на нижней поверхности фибриллярной адаптивной модификации ПС водной субфазы под монослоями ZnAr(hex) и ZnAr(orth) и грани (110) ZnS(sph) на нижней поверхности фибриллярной модификации ПС под монослоем ZnAr(orth) не приводим.

Нанокристаллы PbS. Нанокристаллы PbS имеют структуру типа NaCl. Они были выращены из субфазы, содержащей нитрат свинца, под монослоем стеарата свинца. В монослое PbSt присутствовали области как ромбической, так и гексагональной структуры. Нанокристаллы были ориентированы преимущественно гранью (111) параллельно монослою при взаимной ориентации нанокристаллов и монослоя $(111)[\bar{1}10]$ PbS || $(001)[210]$ PbSt(hex), что объясняется хорошим метрическим соответствием между этими направлениями.

Схема эпитаксиального роста грани (111) на нижней поверхности фибриллярной адаптивной модификации ПС водной субфазы под монослоем PbSt(hex) приведена на рис. 3в. В атомной плоскости, непосредственно примыкающей к ПС, атомы серы, связанные с молекулами воды

нижней поверхности ПС, занимают 3/8 возможных позиций. К этим атомам могут присоединиться атомы свинца, занимающие 5/8 возможных позиций в следующей атомной плоскости. Наконец, в третьей атомной плоскости (111) будут заняты уже все позиции атомов серы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метрическая соразмерность, наблюдаемая между параметрами формируемых на субфазе, содержащей ионы металлов, ленгмюровских монослоев жирных кислот и граней нанокристаллов сульфидов металлов, растущих под ними, указывает на эпитаксиальный механизм их роста. Принято считать, что эпитаксия протекает непосредственно на присоединяющихся к молекулам ленгмюровского монослоя катионах металлов, но ряд фактов указывает на наличие под ленгмюровским монослоем тонкого структурированного ПС водной субфазы. Структура ПС определяется как стереохимией молекул воды, из которых он состоит, так и внешними факторами. В рассматриваемом случае таким фактором является поверхностное давление, которое передается на ПС через поджатый ленгмюровский монослой. Согласно [12], в процессе поджатия структурные переходы в монослое соответствуют структурным переходам в ПС, а параметры структур монослоя и сетки молекул воды со свободными водородными связями на внутренней и внешней стороне ПС одинаковы.

Показана возможность эпитаксиального роста кристаллов сульфидов на нижней стороне тонкого структурированного ПС водной субфазы под ленгмюровским монослоем. Однако проведенное рассмотрение не является прямым доказательством существования подобного поверхностного слоя. Присутствие структурированного ПС воды на поверхности водной субфазы возможно будет подтверждено в дальнейшем при рассмотрении ленгмюровских монослоев из молекул более сложной архитектуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-02-00817).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бульенков Н.А. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 2. С. 424.
2. Бульенков Н.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 1. С. 147.
3. Бульенков Н.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 1. С. 155.
4. Бульенков Н.А. // Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. С. 181.
5. Phan Van An, Bulienkov N.A. // Mater. Sci. Res. Int. 2000. V. 6. № 1. P. 22.

6. Бульенков Н.А. // Биофизика. 2005. Т. 50. № 5. С. 934.
7. Neuman W.F. The Chemical Dynamics of Bone Minerals. Chicago: The University of Chicago Press, 1958.
8. Yang J., Meldrum F.C., Fendler J.H. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 15. P. 5500.
9. Ракова Е.В., Степина Н.Д., Клечковская В.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т. 65. № 9. С. 1268.
10. Rakova E.V., Klechkovskaya V.V., Stepina N.D., Feigin L.A. // Crystallogr. Rep. 2002. V. 47. Suppl. 1. P. S177.
11. Ракова Е.В., Степина Н.Д., Артемов В.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2007. № 12. С. 57.
12. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1784.
13. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А., Клечковская В.В. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. Приложение. С. S93.
14. Сумм Б.Д. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 199.
15. Yasushi Ishii // Techn. Rep. ISSP A. 1987. № 1881. P. 1.
16. Клечковская В.В., Фейгин Л.А. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 6. С. 975.