

**Технологии “bottom-up” в  
радиационной химии.  
Радиационно-химический синтез  
наночастиц, нанокомпозитов и  
наногелей.**

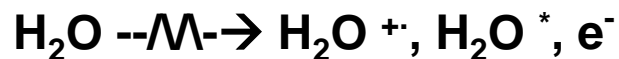
## Общая характеристика

- Излучение поглощается в основном растворителем или матрицей (отличие от фотохимии)
- «Кирпичики» получаются за счет реакций первичных интермедиатов, генерируемых в растворителе (гидратированные электроны, атомы водорода, радикалы), с растворенным веществом
- Гомогенное зародышеобразование (*условно*)
- Тип и параметры излучения влияют на размеры и распределение наноструктур

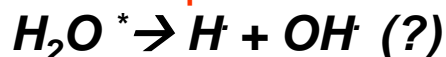
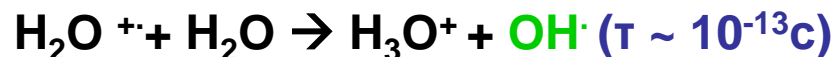
# Радиационно-химическая сборка наноструктур в растворах и гелях: химия без реагентов ?

- **Восстановление ионов металлов → формирование металлических наночастиц**
- **Окислительные процессы, формирующие кластеры и наночастицы**
- **Локальное сшивание полимеров с образованием микро- и наногелей**
  
- **Преимущества:**
  - генерация эффективных восстановителей и окислителей (ионы, радикалы) в объеме раствора
  - чистота материала
  - контроль: возможность «on/off switching»
  - возможность контроля размера, формы и распределения путем настройки «параметров» процесса

# Механизм радиолиза воды



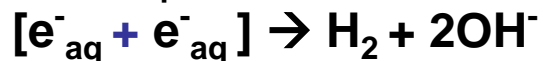
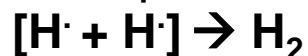
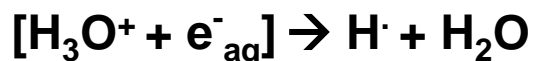
«Сверхбыстрые» реакции (процессы в субпикосекундном диапазоне)



«Начальные» радиационно-химические выходы, частиц /100 эВ (~ 10<sup>-12</sup> с):

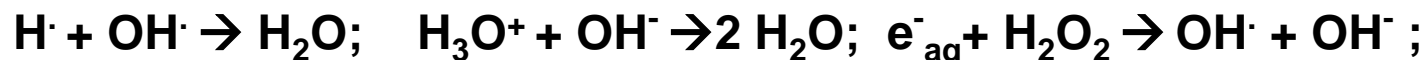
$$G(\text{e}_{\text{aq}}^-) \sim 4.8; G(\text{OH}^\bullet) \sim 5.6; G(\text{H}^\bullet) \sim 0.6$$

Реакции в «шпорах» ( $\tau \sim 10^{-12} - 10^{-7}\text{c}$ ):



Радиационно-химические выходы по завершении реакций в «шпорах» (~ 10<sup>-7</sup> с):  $G(\text{e}_{\text{aq}}^-) = 2.8; G(\text{OH}^\bullet) = 2.9; G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.75; G(\text{H}^\bullet) = 0.6; G(\text{H}_2) = 0.45$

Дополнительные реакции в «объеме» ( $\tau > 10^{-7}\text{c}$ ):



# Радиационно-химическое восстановление ионов металлов в водных растворах: общая схема

- $e^-_{aq}$  – уникальный химический реагент, чистый и очень эффективный восстановитель ( $E^0 = -2.87 \text{ В}$ )



для различных комплексов  $k = (0.5 - 4.0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$



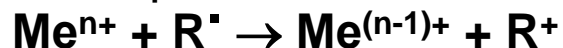
Радикал  $OH^\cdot$  – сильный окислитель ( $E^0 = 2.3 - 2.7 \text{ В}$ , при разл. pH)



Превращение окислителя в восстановитель



# Механизм нуклеации и роста кластеров: термодинамические аспекты



Использование  $e^-_{\text{aq}}$  в качестве восстановителя позволяет реализовать **гомогенное восстановление ионов до нейтральных атомов в растворе** (большие отрицательные потенциалы), например:



Для кластеров  $E^0$  с ростом  $n$  становится менее отрицательным в пределе  $\rightarrow E^0 (\text{M}^+_{\text{aq}} / \text{M}^0_{\text{solid}})$



## Проблемы получения металлических наночастиц в растворах:

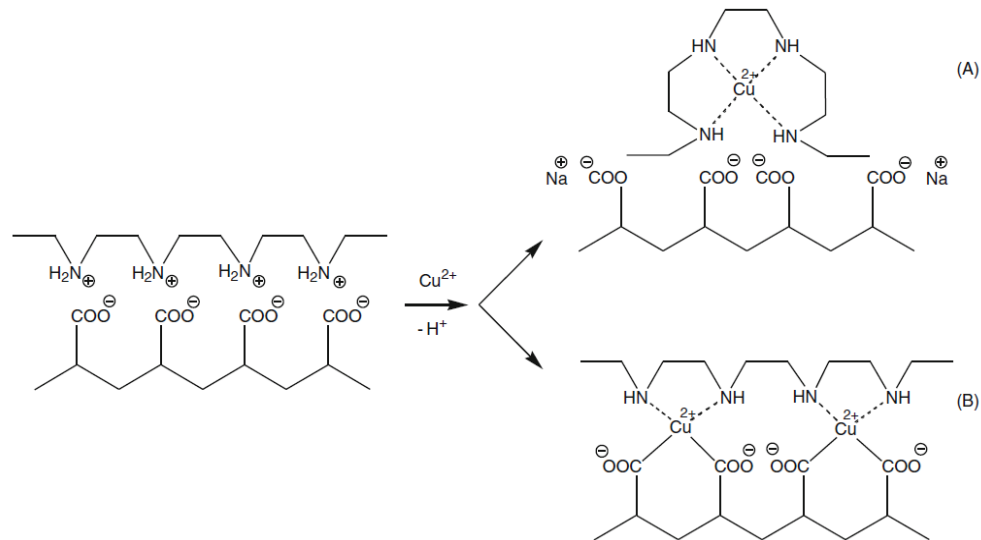
Необходимость стабилизации наночастиц (полиэлектролиты, напр., полифосфаты, полиакриловая кислота)

Формирование пленки («сухой остаток»)

Ограничение разбавленными растворами

Наличие индукционного периода

# Интерполиэлектролитные комплексы – «контейнеры» для ионов металлов



Катион	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	$\text{Pd}^{2+}$
$\text{C}_{\text{max}}$ , масс. %	27	20	20	6	22	3

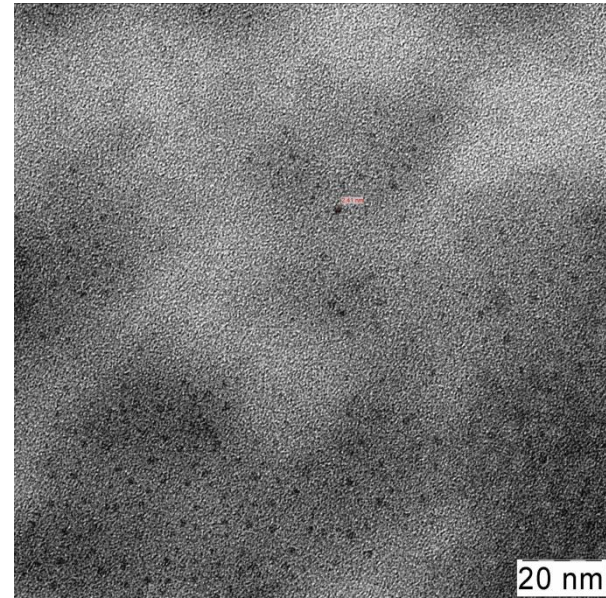
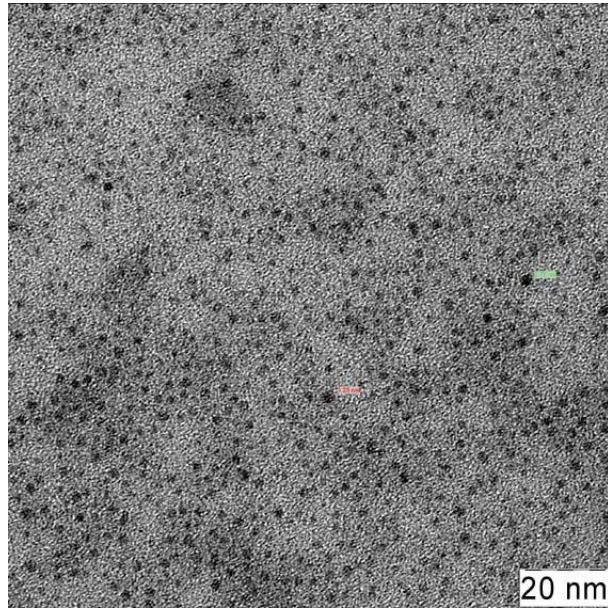
Условия : облучение набухших гелеобразных пленок комплексов различного состава в водно-спиртовой (10% этанола) среде в инертной атмосфере

Контроль размеров: диффузионные ограничения плюс электростатическая стабилизация

Потенциальные области применения нанокompозитов:

катализ, оптические материалы, сенсоры, магнитные материалы

# Образование наночастиц при радиационно-химическом восстановлении ионов в тройных комплексах (гамма-облучение): данные ПЭМ

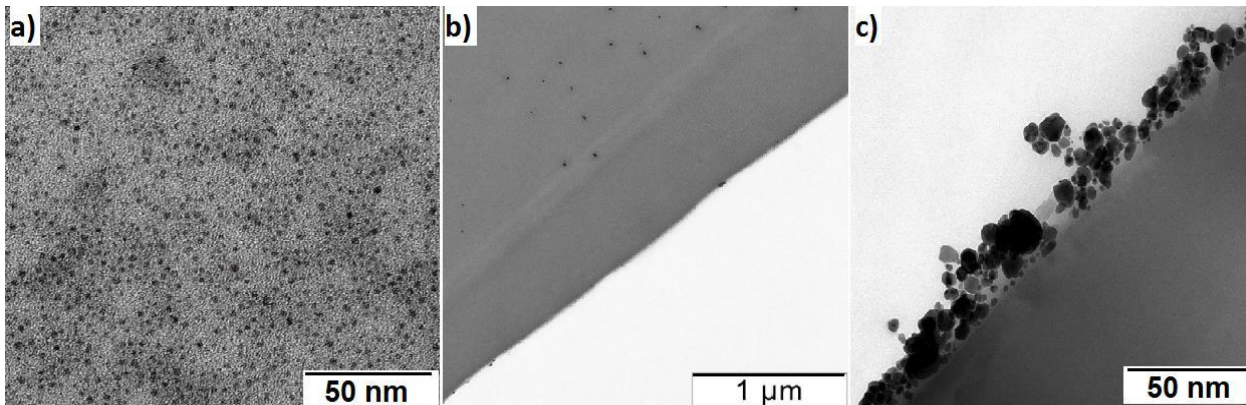


- Наночастицы меди (слева) и никеля (справа) в облученных пленках интерполиэлектродитных комплексов (данные ПЭМ)
- Радиационно-химическое восстановление **(в отличие от химического)** дает наночастицы с размером 2 – 5 нм и достаточно узким распределением по размеру
- (A.A. Zezin et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2007, **265**, 334)



# Влияние параметров излучения

1. **Влияние энергии излучения** (для электронов и рентгеновских лучей) → макроскопическая неоднородность  $L = F(E)$  → *возможность формирования градиентных структур*
2. **Влияние мощности дозы** (конкуренция процессов нуклеации и роста наночастиц) → *контроль размера наночастиц*
3. **Локальные эффекты**, связанные с поглощением излучения («радиационно-химический контраст»)



# X-ray irradiation: a heavy atom effect

- X-ray irradiation ( $E \sim 20 - 40$  keV): basic mechanism – photoelectric absorption (photoeffect) – removal of a “strongly bound electron”

$$E_e = E_p - E_b$$

( $E_b$  – energy of electron binding in the medium atoms)

For  $E_p > E_K$  ( $E_K$  – the energy of K-edge) main interaction with K-electrons ( $E_b \sim E_K$ )

- Atomic cross section

$$\tau_a \approx kZ^4/E_p^3$$

- Mass absorption coefficient (proportional to absorbed dose)

$$\mu/\rho \sim Z^3$$

- Mostly photoelectrons with relatively low energy (below 10 keV) are produced from heavy elements

...Plus resonance absorption at  $E_p \sim E_K$ ; interaction with L-electrons at

$E_p < E_K$  (significant for  $Z > 40$ )

**Meaning for radiation chemistry ?**

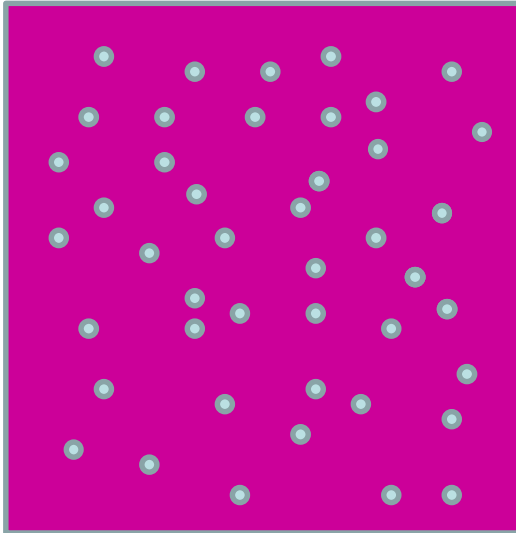
# Selected mass absorption coefficients (cm<sup>2</sup>/g)

<b>E<sub>p</sub>, keV</b>	<b>C</b> (Z=6) E <sub>k</sub> < 1keV	<b>N</b> (Z=7) E <sub>k</sub> < 1 keV	<b>O</b> (Z=8) E <sub>k</sub> < 1 keV	<b>Cu</b> (Z=29) E <sub>k</sub> = 9 keV	<b>Ag</b> (Z= 47) E <sub>k</sub> = 25.5 keV
<b>30</b>	<b>0.066</b>	<b>0.10</b>	<b>0.17</b>	<b>9.3</b>	<b>16.6</b>
<b>20</b>	<b>0.22</b>	<b>0.39</b>	<b>0.62</b>	<b>28</b>	<b>16.9</b>
<b>15</b>	<b>0.56</b>	<b>0.97</b>	<b>1.55</b>	<b>58</b>	<b>38</b>
<b>10</b>	<b>2.08</b>	<b>3.5</b>	<b>5.6</b>	<b>148</b>	<b>115</b>

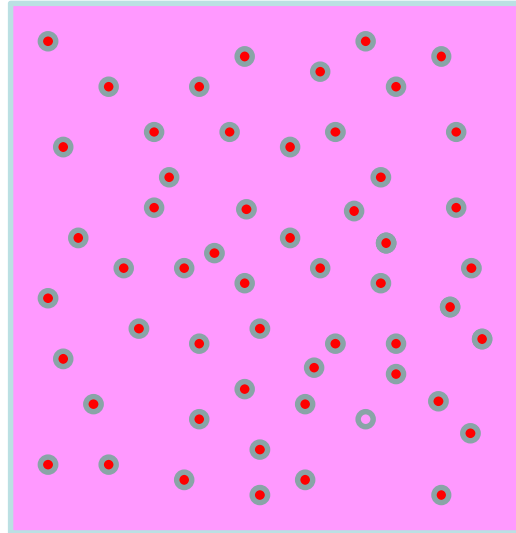
**Light blue – major interaction with K-electrons,  
yellow – major interaction with L-electrons**

**(taken from:** Hubbel, J. H.; Settler, S. M. *Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 MeV for elements Z = 1 to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest* ; <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef.1996>)

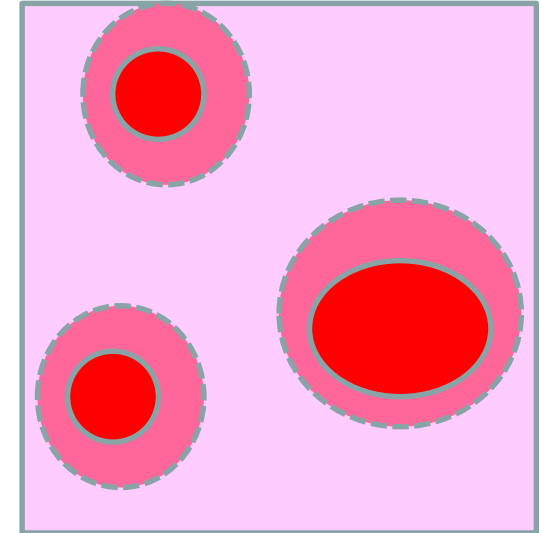
# Schematic representation of microdosimetric picture



**absorbing bath:**  
***Molecular dispersion,***  
 **$d < L_e$**   
***Uniform dose***  
***distribution***

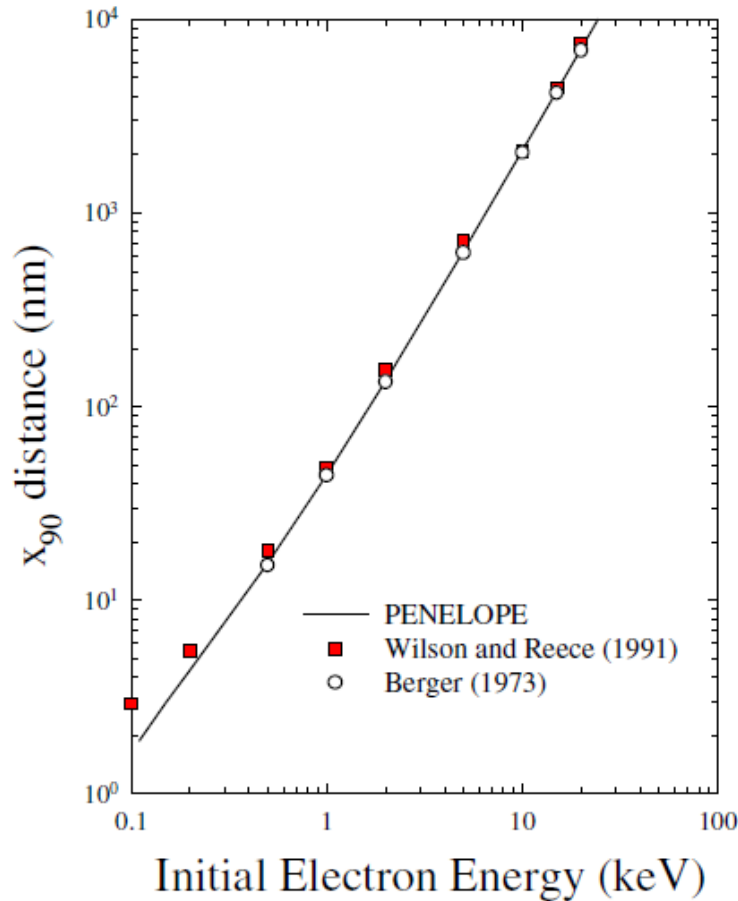


**absorbing guest:**  
***Molecular dispersion,***  
 **$d < L_e$**   
***Uniform dose***  
***distribution***



**nanoscale contrast:**  
***Nanoscale dispersion,***  
 **$R \sim L_e, d > L_e$**   
***Non-uniform dose***  
***distribution***

# Microdosimetry: pathlength of keV electrons



$$L_e \sim X_{90}$$

$$E_e = 1 \text{ keV} \rightarrow L_e = 50 \text{ nm}$$

$$E_e = 2 \text{ keV} \rightarrow L_e = 150 \text{ nm}$$

$$E_e = 5 \text{ keV} \rightarrow L_e = 700 \text{ nm}$$

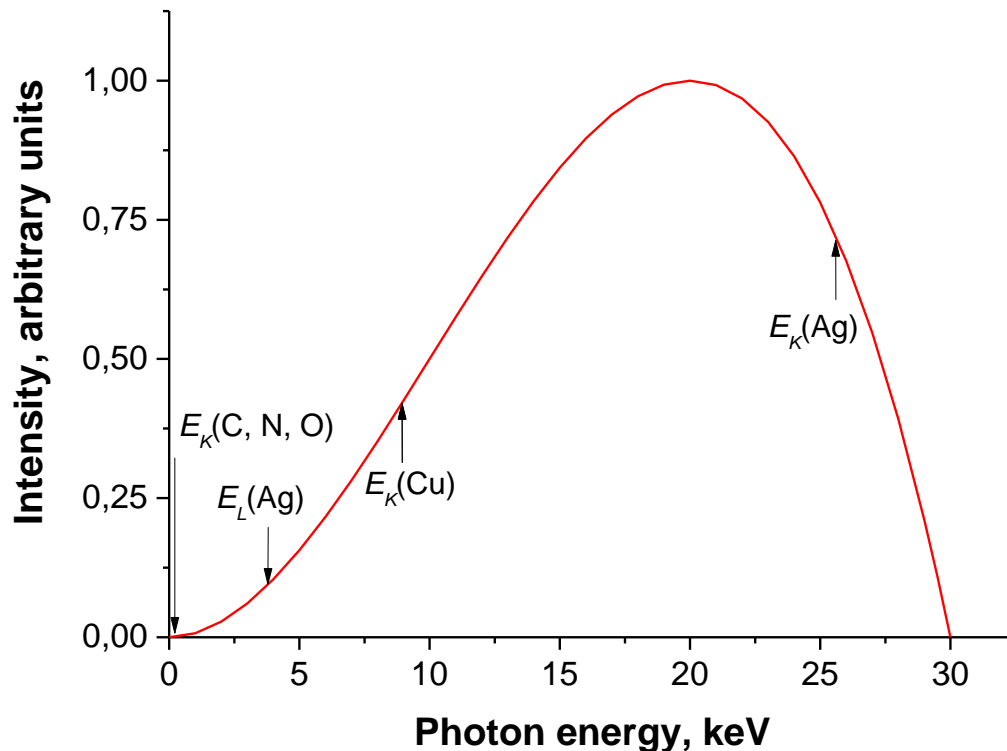
$$E_e = 10 \text{ keV} \rightarrow L_e = 2 \text{ } \mu\text{m}$$

**Expected consequence:**  
*local dose rate enhancement at nano- and micro-scale due to the heavy atom effect*

**Distance corresponding to 90% absorption of the initial electron kinetic energy in water**

**(taken from:** Stewart, R. D.; Wilson, W. E.; McDonald, J. C.; Strom, D. J. *Phys. Med. Biol.* 2002, 47, 79-88).

# Braking radiation (Bremsstrahlung): the action spectrum and spectral selectivity



Light elements (C,N,O):  
*only K-absorption, low efficiency,  $E_e > 10$  keV*

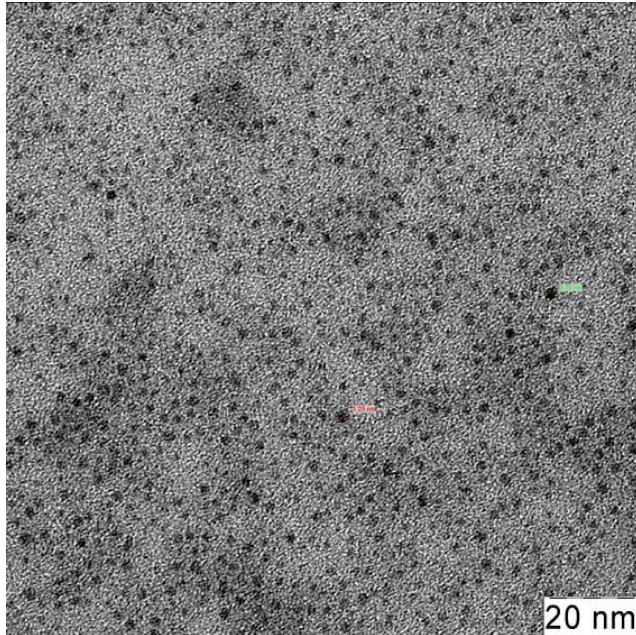
Cu:  
*mainly K-absorption, high efficiency,  $E_e \sim 1 - 10$  keV*

Ag:  
*both K and L-absorption, high efficiency, bimodal distribution of  $E_e$*

**Energy spectrum of braking radiation produced by an X-ray tube with tungsten anode at  $U = 30$  kV ( $E_0 = 30$  keV)**

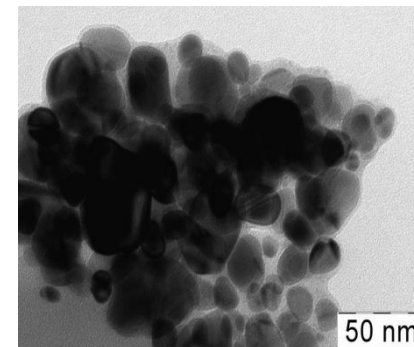
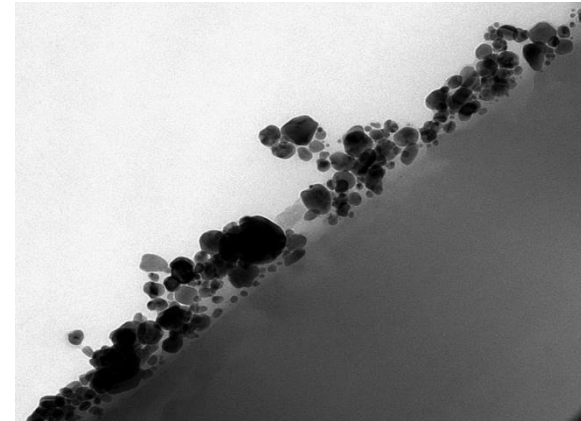


# Comparison of the nanostructure pattern: evidence for nanoscale local effects



**Gamma-irradiation:**  
uniformly distributed small copper  
nanoparticles (2 – 4 nm)

(A.A. Zezin, V.I. Feldman et. al. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2007,**265**, 334)



**X-irradiation:** large copper nanoparticles  
mainly in the surface layer  
(Feldman et al., *J. Phys.Chem. C*, 2013, 117, 7286)

**It is NOT the effect of macroscopic penetration depth: half-attenuation length for 20-keV X-rays is ca. 1cm in water and polymers (incomparable with film thickness)**

# Estimation of scale: the action spectrum and photoelectron distribution

$$\tau_a \approx kZ^4/E_p^3 \quad (E_e > E_k) \quad E_e \approx E_p - E_K$$

- Intensity distribution for incident photons:

- $Y(E_p) = C(E_0 - E_p)E_p^2$

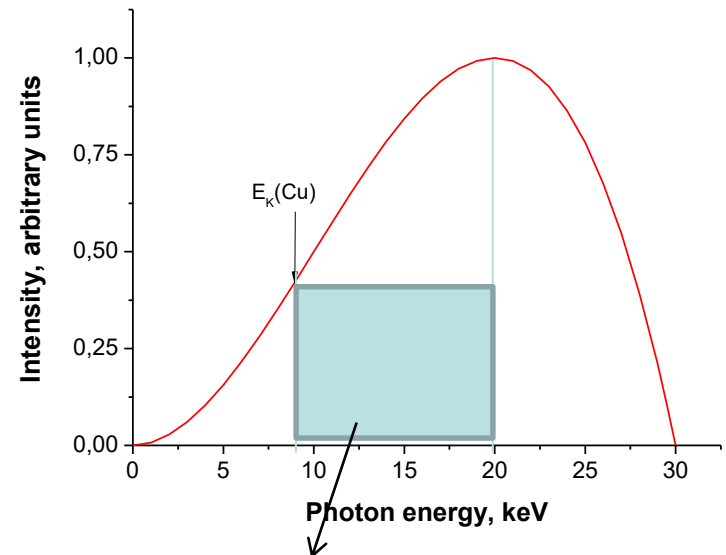
- Probability of absorption at  $E = E_p$ :

- $P(E_p) = B(E_0 - E_p)/E_p$

$$N(E_0) = \int_{E_K}^{E_0} P(E_p) dE_p = B(E_0 \ln \frac{E_0}{E_K} - E_0 + E_K)$$

- Contribution from photons with  $E_p < E'$

$$\frac{N(E')}{N(E_0)} = \frac{E_0 \ln \frac{E'}{E_k} - E' + E_K}{E_0 \ln \frac{E_0}{E_k} - E_0 + E_K}$$

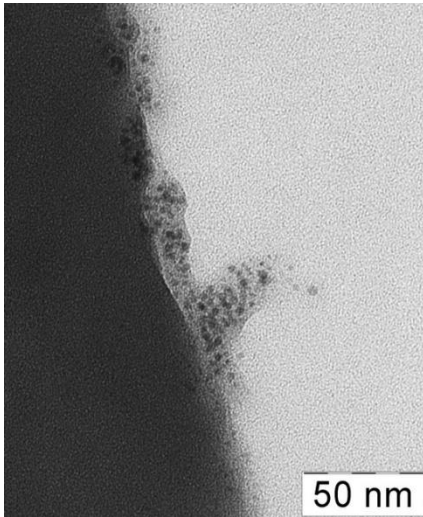


For  $E_0 = 30$  keV  
80% absorbed photons in the  
range of  $E_p = 9 - 20$  keV →

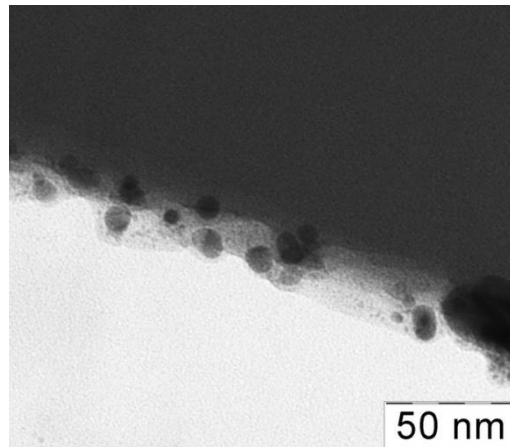
Photoelectrons with  $E_e = 0 - 10$  keV  
(an average  $L_e \sim 700$  nm)



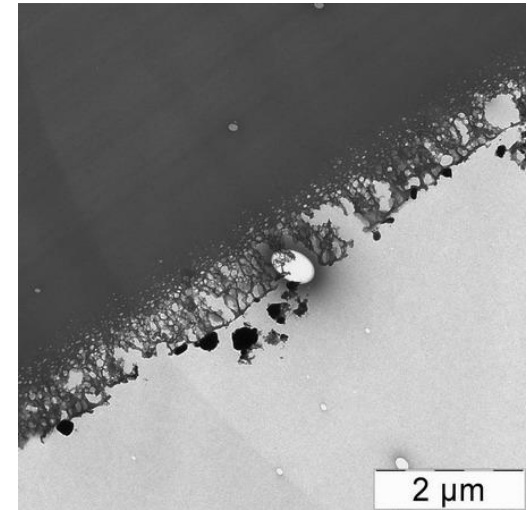
# Estimation of scale: comparison with experiment



*45 min*



*90 min*



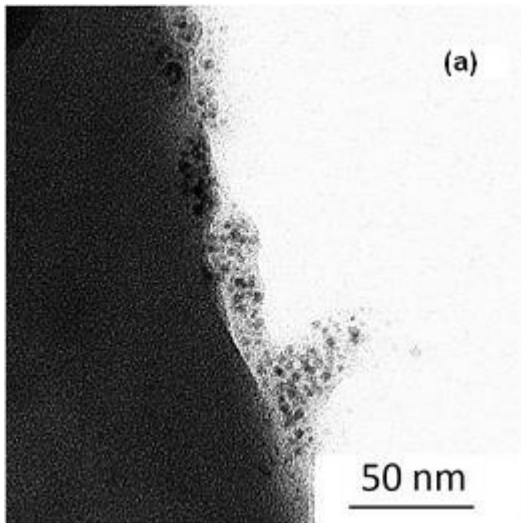
*180 min*

Film evolution with increasing time of X-ray irradiation: formation of small nanoparticles  $\rightarrow$  surface filling with larger nanoparticles  $\rightarrow$  etching

**Etching depth  $\sim$  700 nm (close to  $L_e$ )**

(Feldman et al., *J. Phys.Chem. C*, 2013, 117, 7286)

# A deeper insight: understanding the nanostructure pattern and its evolution

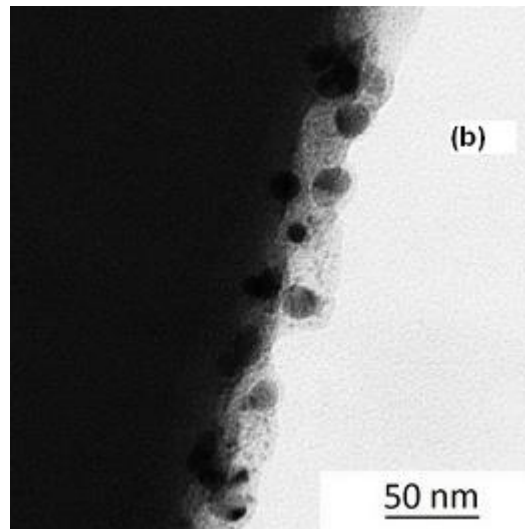


## Initial stage:

- high dose rate in the film and solution surface layer (**within  $L_e$** ) in comparison with bulk solution

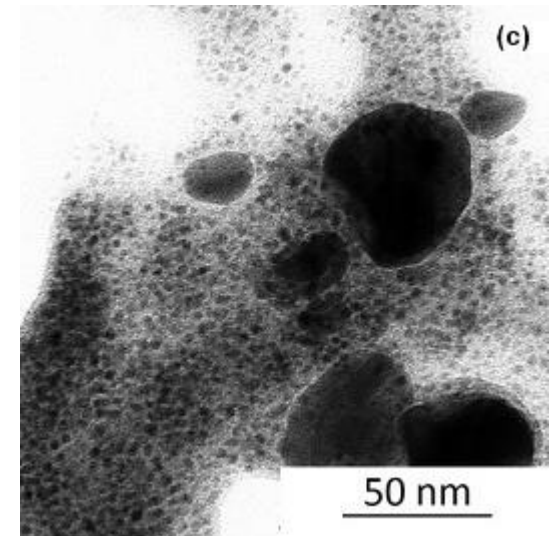
- maximum reduction rate in the **subsurface layer** (reducing species come from solution !)

Formation of **relatively small nanoparticles predominantly in the subsurface layer due to interplay of heavy atom effect and diffusion**



## Second stage:

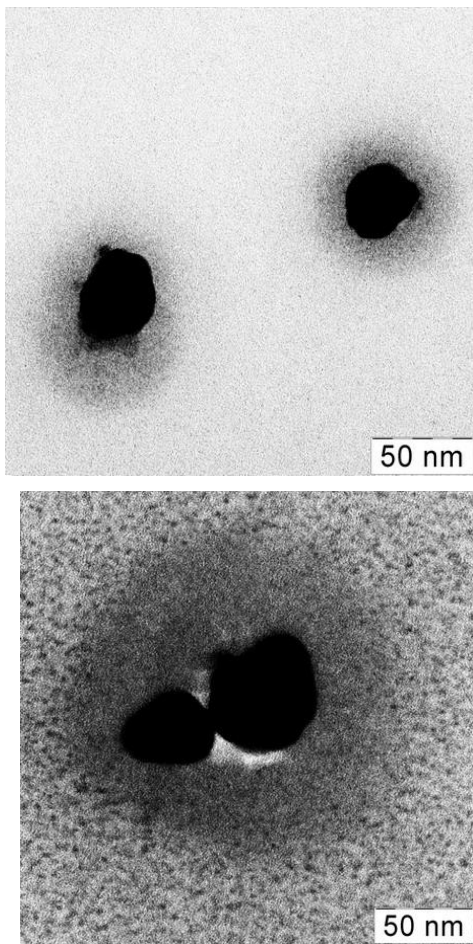
- growth of nanoparticles at the surface due to **self-enhancement of local dose rate** by existing nanoparticles;  
- partial **shielding** of the film by metal



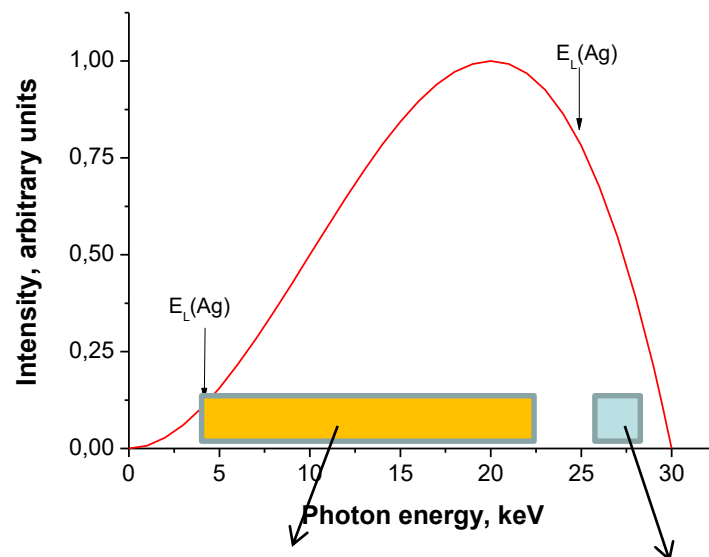
## Final stage :

- film degradation (etching) due to very high local dose rate

# The nature of clouds: radiation-chemical contrast



Progressive formation of **clouds** from secondary nanoparticles upon irradiation of Ag –PAA-PEI system



Major interactions with L-electrons (70% absorbed photons)

$$E_p = 3.8 - 22 \text{ keV}$$

$$E_e = 0 - 19 \text{ keV}$$

$$L_e \text{ (average)} \sim 2 - 3 \mu\text{m}$$

Major interactions with K-electrons (20% absorbed photons)

$$E_p = 25.5 - 28 \text{ keV}$$

$$E_e = 0 - 2.5 \text{ keV}$$

$$L_e \text{ (average)} \sim 30 - 50 \text{ nm}$$

# Получение полимерных микрогелей и наногелей радиационно-химическим способом

**Межмолекулярное сшивание (высокие концентрации полимера, низкие мощности дозы)**

Гомогенная кинетика рекомбинации:

$$1/C(t) - 1/C_0 = kt$$

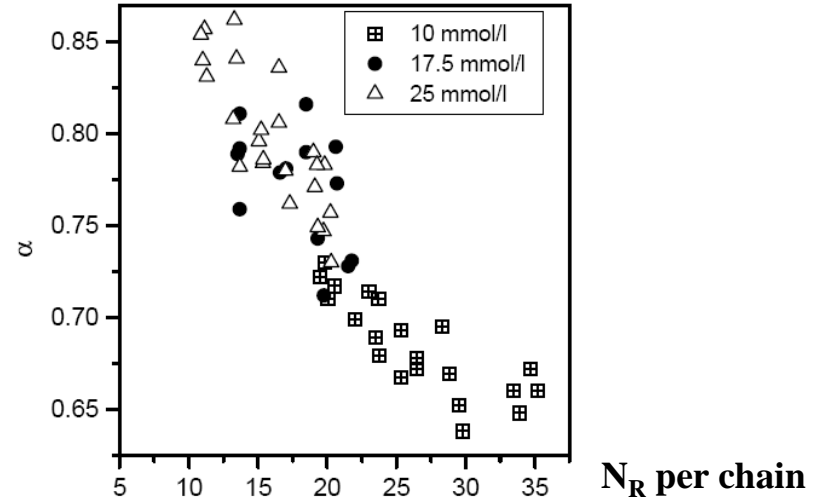
- Макрогели: (“wall-to-wall”) - полностью нерастворимые образцы (образуются при  $D > D_g$ ,  $D_g$  – доза гелеобразования, в среднем 1 сшивка на макромолекулу)
- Микрогели: при  $D < D_g$

**Внутримолекулярное сшивание (низкие концентрации полимера, высокие мощности дозы) → наногели**

Негомогенная кинетика [формализм  $k(t)$ ]:

$$k(t) = Bt^{\alpha-1} \text{ (A.Plonka, 1991)}$$
$$1/C(t) - 1/C_0 = Bt^{\alpha}/\alpha$$

**Преимущества: безреагентный метод (особенно важно для медицинских целей)**



Импульсный радиолиз растворов акриловой кислоты: изменение кинетического режима (P. Ulanski et al., *Radiat. Phys. Chem.*, 2002, **63**, 533)

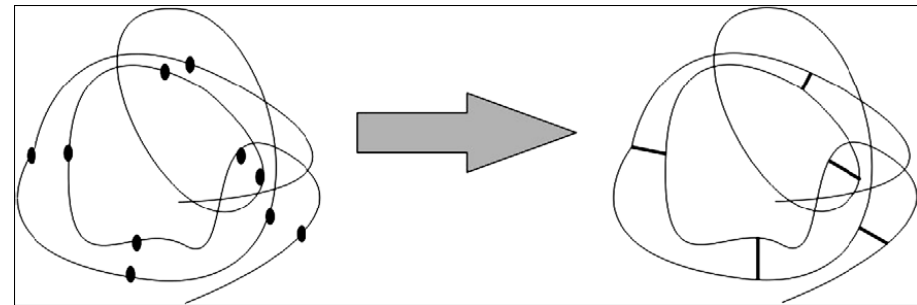


Схема образования наногелей при высокой мощности дозы (from A.G. Chmielewski et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2007, **265**, 339)

# Применение радиационно-сшитых микро- и наногелей

- Функциональные материалы с иммобилизованными активными компонентами
- Биосовместимые материалы
- Системы доставки лекарств
- Мембранные материалы
- Сорбенты

$H_2O \rightarrow \cdot OH, \cdot H, e_{aq}$   
(генерация активных частиц в воде при облучении)

$-CH_2-CH_2-O- + \cdot OH \rightarrow -CH_2-\cdot CH-O- + H_2O$   
(генерация макрорадикалов)

$2 -CH_2-\cdot CH-O- \rightarrow$   
 $\begin{array}{c} -CH_2-CH-O- \\ | \\ -CH_2-CH-O- \end{array}$   
(сшивание – формирования геля)

$KЭ + \cdot OH \rightarrow \cdot KЭ + H_2O$  (незначительно)

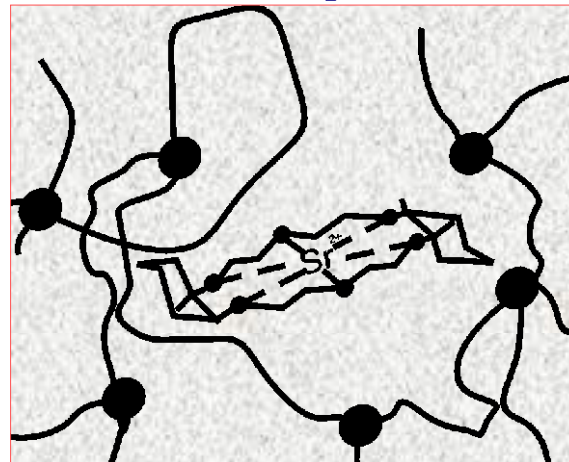


Схема получения функционального гидрогеля, содержащего физически иммобилизованный краун-эфир для селективной сорбции ионов стронция  
(Zakurdaeva et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, **261**, 245)